

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆՈՒՄԻ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ն Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան (պլե. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսենիկյան (պլե. խմբագիր), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Դ. Ք. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելիքոսյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաջյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատմ. քաղաքագր), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Լ. Ա. Առոյան, Գ. Գ. Բաբայան, Ս. Օ. Բադանյան (зам. главного редактора),  
Ս. Ա. Վարդանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Մ. Գ. Ինձիկյան (глав. редактор),  
Դ. Վ. Կրմոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Յ. Ա. Մարգարյան,  
Գ. Դ. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելոնյան, Վ. Ա. Մնացականյան, Վ. Մ. Մարոյան,  
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (ответ. секретарь), Գ. Ա. Չուխադյան

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+678.744.442

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В МАССЕ,  
 ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРЕКИСЬ  
 БЕНЗОИЛА—ДИЭТИЛЭТАНОЛАМИН

С. Л. МХИТАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 XII 1973

Установлено, что диэтилэтанолламин увеличивает скорость инициированной перекисью бензоила полимеризации винилацетата в массе [ $k_{ин(А)} = 1,8 \cdot 10^3 \exp \cdot (-10000/RT) M^{-1} \text{сек}^{-1}$ ]. Он более эффективен, чем триэтанолламин и является передатчиком цепи. Зависимость коэффициента передачи цепи от температуры выражается уравнением

$$C_A = 2 \cdot 10^5 \exp(-10000/RT).$$

Рис. 2, библи. ссылок 10.

Ранее было показано [1] необычное действие триэтанолламина на кинетику инициированной перекисью бензоила (ПБ) полимеризации винилацетата (ВА) в массе. Было установлено, что

$$W_{п(А)} = k_{эфф} [A]_0^{0+0,2} \cdot [ПБ]_0^{1/2} [M]^a \quad (1)$$

Кинетические данные были обработаны на основании предположения, что образуется комплекс между аминоспиртом и растущим радикалом. Было установлено также участие триэтанолламина в акте инициирования.

В данном сообщении изложены результаты изучения влияния диэтилэтанолламина (ДЭЭА) на кинетику инициированной ПБ полимеризации ВА в массе. ДЭЭА отличается хорошей растворимостью в винилацетате и, в отличие от триэтанолламина, дает возможность варьировать его концентрацией в большом интервале.

Результаты и их обсуждение

Методика работы подробно описана в [1]. Из зависимости скорости полимеризации от начальных концентраций амина и ПБ (рис. 1) следует, что

$$W_{п(А)} = k_{эфф} [a + b [A]_0]^{1/2} [ПБ]_0^{1/2} [M] \quad (2)$$

Из (2) вытекает, что амин влияет только на скорость иницирования. Методом ингибирования (ингибитор — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил ( $R^{\cdot}$ )<sub>ст</sub> оказался эффективным [2]) определялась зависимость  $W_{ин}$  от концентраций ДЭЭА и ПБ.

Установлено, что

$$W_{ин(A)} = [k_0 + k_{ин(A)}[A]_0][ПБ]_0, \quad (3)$$

где

$$k_{ин(A)} = 1,8 \cdot 10^3 \exp(-10000RT) M^{-1} \text{сек}^{-1}. \quad (4)$$

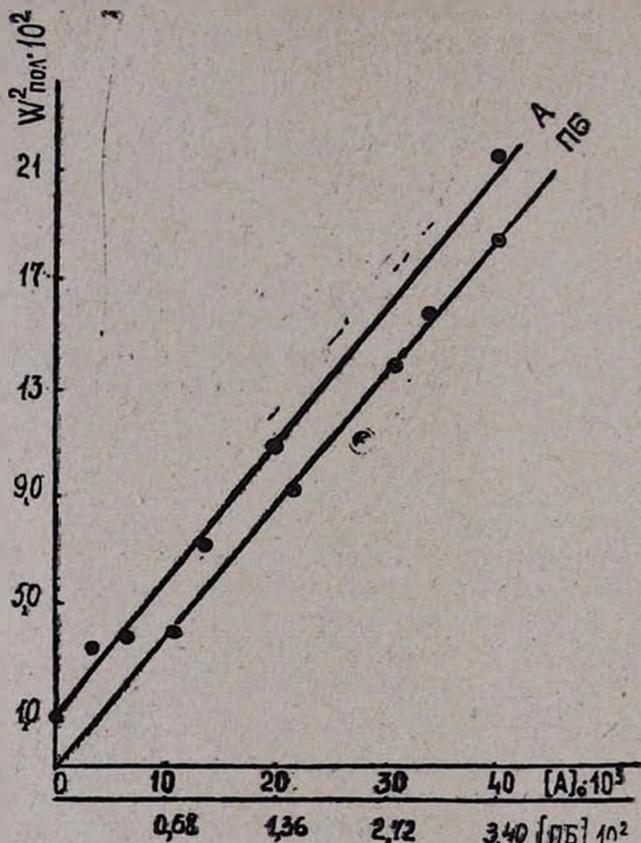


Рис. 1. Зависимость разности квадратов скоростей полимеризации ВА в присутствии и в отсутствие ДЭЭА при 50°.  $[ПБ]_0 = 6,8 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

Энергия активации иницирования в отсутствие амина оказалась равной 30,0 ккал/моль, что совпадает с найденным нами значением. Если роль ДЭЭА ограничивается его влиянием только на скорость иницирования, то, подставляя ее значение в уравнение «идеальной радикальной полимеризации» [3], получим:

$$W_{п(A)} = \frac{k_p}{k_{адп}} [(k_0 + k_{ин(A)}[A]_0)[ПБ]_0]^{1/2} [M]. \quad (5)$$

Уравнение (5) по виду совпадает с (2). Однако это совпадение нельзя считать доказательством сделанного заключения, ибо в случае идентичности (2) с (5) следует ожидать следующее равенство:

$$E_p - 1/2E_{обp} = E_{п(\Lambda=0)} - E_{1/2} = E_{п(\Lambda)} - E_{ин(\Lambda)}/2 \quad (6)$$

Для проверки (6) изучалась температурная зависимость скорости полимеризации в присутствии и отсутствие\* ДЭЭА.

Уравнение (5) в приведенном виде неприменимо для определения  $E_{п(\Lambda)}$ . Поэтому нами было использовано выражение (7):

$$W_{п(\Lambda)}^2 - W_{п(\Lambda=0)}^2 = k_{эфф(\Lambda)}^2 [A]_0 [PB]_0 M^2, \quad (7)$$

где

$$k_{эфф(\Lambda)}^2 = \frac{k_p^2}{k_{обp}} k_{ин(\Lambda)}. \quad (8)$$

Логарифмируя (7), получим

$$\lg [W_{п(\Lambda)}^2 - W_{п(\Lambda=0)}^2] = 2 \lg (Pz)_{\Lambda} - \frac{2E_{эфф}}{4,6 \cdot T} + \text{const.} \quad (9)$$

При  $[A]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3} M$   $E_{эфф(\Lambda)} = 18,3$  ккал/моль, а при  $[A]_0 = 4 \cdot 10^{-2} M$   $E_{эфф(\Lambda)} = 20,6$  ккал/моль. Из этих данных следует:

$$а) E_{п(\Lambda=0)} - 1/2E_{ин} = E_p - 1/2E_{обp} = 8,0 \text{ ккал/моль}$$

$$б) E_{п(\Lambda)} - 1/2E_{ин(\Lambda)} = 18,3 - 1/2 \cdot 10 = 13,3 \text{ ккал/моль}$$

при  $[A]_0 = [PB]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $E_{п(\Lambda)} = f([A]_0)$ .

Это указывает на то, что в присутствии ДЭЭА кинетика инициированной ПБ полимеризации ВА в массе не описывается классическим уравнением [3].

В работе [1] нами было показано, что при применении инициирующей системы ПБ—триэтаноламин кинетика полимеризации ВА так же не описывается классическим уравнением радикальной полимеризации. Было выведено уравнение

$$W_{п(\Lambda)} = \frac{k_p}{k_{обp}^{1/2}} \left[ \frac{1 + \frac{k_p}{k_p} \cdot K[A]_0}{1 + \frac{k_p}{k_{обp}} \cdot K[A]_0} \right] W_{ин(\Lambda)}^{1/2} [M] \quad (10)$$

Из (10) следует, что в действительности  $E_{эфф(\Lambda)} = f([A]_0)$ . Таким образом, аминоспирт влияет не только на скорость гомолиза ПБ, но также и на механизм роста и обрыва цепи при полимеризации ВА.

\* В отсутствие аминов нами в работе [2] было показано, что:  $E_{п(\Lambda=0)} = 23,0$  и  $E_p - 1/2E_{обp} = 8,0$  ккал/моль.

Для выяснения влияния аминоспирта на акт передачи цепи изучалось действие ДЭЭА на среднюю степень полимеризации. Коэффициент передачи через ДЭЭА ( $C_{\text{ДЭЭА}}$ ) нами рассчитывался по (12) с учетом данных Синицыной и Багдасарьяна [4], показывающих, что средняя степень полимеризации ВА определяется передачей цепи через мономер и практически не зависит от скорости полимеризации. На основании этого для данного случая применимо уравнение Майо:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_M + C_{\text{ПВ}} \frac{[\text{ПВ}]_0}{[M]_0} + C_{\text{ДЭЭА}} \frac{[A]_0}{[M]_0} \quad (12)$$

Из рис. 2 следует, что ДЭЭА одновременно является и передатчиком цепи. Из наших данных получается, что

$$C_A = 2 \cdot 10^3 \exp(-10000/RT).$$

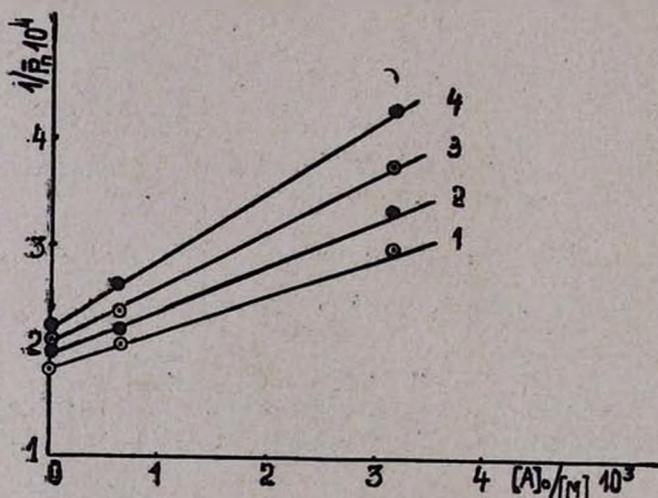


Рис. 2. Зависимость обратной величины средней степени полимеризации ВА от отношения  $[A]_0/[M]_0$  при различных температурах и  $[\text{ПВ}]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л. 1 — 40; 2 — 45; 3 — 50; 4 — 55°.

При 40°  $C_A = 2 \cdot 10^{-2}$ , что удовлетворительно совпадает со значением, определенным одним из нас [5] при изучении влияния ДЭЭА на  $\bar{P}_n$  фотополимеризации ВА в массе. Из этого рисунка следует также, что

при 50°  $\bar{P}_0^{-1} = 2,1 \cdot 10^{-4} = C_M + C_{\text{ПВ}} \frac{[\text{ПВ}]_0}{[M]_0}$ . Это значение проверялось

также из зависимости  $\bar{P}_0^{-1}$  от  $\frac{[\text{ПВ}]_0}{[M]}$  в отсутствие амина, откуда полу-

чено  $C_M^{50^\circ} = 1,2 \cdot 10^{-4}$  (по лит. данным,  $C_M^{50^\circ} = 1,29 \cdot 10^{-4}$  [6],  $20 \cdot 10^{-4}$  [7] и  $4,55 \cdot 10^{-4}$  [8], а  $C_{\text{ПВ}}^{50^\circ} = 0,15$  (по лит. данным  $C_{\text{ПВ}}^{60^\circ} = 0,09$  [9] и  $0,15$  [10]).

На основании полученных данных в отсутствие ДЭЭА для  $C_M$  и Спб рассчитывалось значение  $\bar{P}_0^{-1}$ , оказавшееся равным  $2,2 \cdot 10^{-4}$  ( $1,2 \cdot 10^{-4} + 0,15 \cdot 6,8 \cdot 10^{-3}$ ), что совпадает со значением, полученным в присутствии ДЭЭА ( $2,1 \cdot 10^{-4}$ ).

ԶԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԳԵՐՕՔՍԻԴ-ԴԻԷԹԻԼԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ  
ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՎԻՆԻԼԱԿԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ս. Լ. ՄԻԽԻՏԱՐՅԱՆ Ե Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ բենզոիլպերօքսիդ-դիէթիլէթանոլամին համակարգն ավելի արդյունավետ հարուցիչ է, քան ԲՊ-տրիէթանոլամինը: Ինհիբիտորային եղանակով ցույց է տրված, որ դիէթիլէթանոլամինի ներկայութեամբ մեծանում է ԲՊ-ի համտլիզի արագութիւնը:

$$W_{i.p.} = \{k_0 + k_{i.p. (A)} [A]_0\} [ՊԵ]_0$$

որտեղ

$$k_{i.p. (A)} = 1,8 \cdot 10^3 \exp(-10000/RT) \text{ Լ} \cdot \text{մոլ}^{-1} \text{ վրկ}^{-1}$$

Պարզված է, որ դիէթիլէթանոլամինն ազդում է նաև վինիլացետատի պոլիմերացման միջին աստիճանի վրա: Այդ ամիսով շղթայի փոխանցման շերտ ամաստիճանից կախումն արտահայտվում է

$$C_A = 2 \cdot 10^5 \exp(-10000/RT)$$

հավասարումով:

KINETICS OF VINYLACETATE BULK POLYMERISATION INITIATED  
BY BENZOYL PEROXIDE-DIETHYLETHANOLAMINE SYSTEM

S. L. MKHITARIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been shown that diethylethanolamine acts as initiator and chain transfer agent for the bulk polymerization of vinylacetate in the presence of benzoyl peroxide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
2. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 922 (1972).
3. D. Smith, J. Appl. Chem., 17, 339 (1967).
4. Э. А. Силицына, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, 34, 1110 (1960).
5. О. А. Чалтыкян, Р. Г. Мелконян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 23, 119 (1970).
6. R. Aurata, J. Müller, Coll., 24, 3442 (1959).
7. M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart, J. Am. Chem. Soc., 71, 2610 (1949).
8. A. Buselli, L. Lindeman, G. Blades, J. Poly. Sci., 28, 485 (1958).
9. M. Matsumoto, M. Maeda, J. Poly. Sci., 17, 438 (1955).
10. R. Chadha, G. Misra, Tr. Faraday Soc., 54, 1227 (1958).

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+546.35+546.36.+456.654

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ,  
СОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫЕ ФТОРИДЫ РУБИДИЯ,  
ЦЕЗИЯ, ЛАНТАНА И ПРАЗЕОДИМАVI. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ  $Rb_3PrF_6-Rb_3AlF_6$ 

Г. Г. БАБАЯН, Р. Т. МКРТЧЯН и К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 X 1973

Проведено термографическое, кристаллооптическое и рентгенографическое исследование системы  $Rb_3PrF_6-Rb_3AlF_6$ . Показано, что в ней образуется одно конгруэнтно плавящееся соединение ( $3Rb_3PrF_6 \cdot Rb_3AlF_6$ ) и два первичных твердых раствора.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Данное исследование является продолжением работы по изучению систем, содержащих сложные фториды рубидия, цезия, лантана [1,2]. В настоящее время в литературе нет сведений о системах, состоящих из гексафторалюминатов и гексафторпразеодиматов щелочных металлов. Система  $Rb_3PrF_6-Rb_3AlF_6$  впервые изучена нами. Полученные результаты будут использованы при построении диаграммы плавкости тройной системы  $Rb_3PrF_6-Rb_3AlF_6-Cs_3AlF_6$ .

## Экспериментальная часть

Гексафторалюминат и гексафторпразеодимат рубидия готовились из химически чистых фторидов алюминия, празеодима и рубидия путем растворения эквимольных количеств  $AlF_3$  и  $PrF_3$  в расплавах  $RbF$  при  $800-820^\circ$  [3]. Сплавление проводилось в платиновой посуде в электрической печи сопротивления, снабженной терморегулятором. Во избежание гидролиза фтористого празеодима при синтезе сплавление его со фтористым рубидием проводилось в атмосфере азота [4]. Состав синтезированных соединений контролировался термографическим и химическим методами анализов.

Составы полученных сплавов практически не отличались от расчетных (табл. 1).

Таблица 1  
Данные химического анализа

Элементы	Расчетный состав, масс. %	Содержание, масс. %
Rb	64,4	64,0
Al	6,8	7,0
F	28,8	29,2
Rb	50,1	50,0
Al	27,5	28,1
F	22,3	22,2

Диаграмма плавкости строилась на основании температурных эффектов, отвечающих фазовым превращениям, происходящим при охлаждении различных по составу расплавов. Термограммы были получены на саморегистрирующем дериватографе «МОН» [5]. Для построения диаграммы плавкости системы  $Rb_3PrF_6-Rb_3AlF_6$  проведено детальное исследование 21 образца, различных составов от 100%  $Rb_3PrF_6$  до 100%  $Rb_3AlF_6$ . Некоторые из образцов непосредственно после снятия термограммы были подвергнуты кристаллооптическому и рентгенофазовому методам анализа (табл. 2, рис. 1).

Таблица 2  
Результаты кристаллооптических исследований

Содержание $Rb_3PrF_6$ в образце, мол. %	Описание микроструктуры
100	Образец состоит из чешуйчатых, пластинчатых зерен и агрегатных скоплений изотропного скопления. $N_{ср.} = 1,430$ .
90	Наблюдаются кристаллы фаз $\psi$ : чешуйчатые и дендритовидные пластинки, у которых $N_g = 1,429$ ; $N_p = 1,414$ ; $N_g - N_p = 0,015$ . Удлинение положительное. Присутствуют кристаллы $3Rb_3PrF_6 \cdot Rb_3AlF_6$ .
75	Видны кристаллы $3Rb_3PrF_6 \cdot Rb_3AlF_6$ , состоящие из таблитчатых и кругловатых стекловидных изотропных образований. Цвет желтый. $N_{ср.} = 1,435$ . Часто эти образования имеют чешуйчатые и длиннопризматические изотропные включения розового цвета.
30	Образец состоит из двух фаз: твердого раствора и химического соединения $3Rb_3PrF_6 \cdot Rb_3AlF_6$ . $N_{ср.} = 1,441$ .
5 образец заключен при 780°	Наблюдаются кристаллы фаз $\varphi$ : мелкие пластинчатые изотропные кристаллы. $N_{ср.} = 1,452$ .
0	Видны изотропные кристаллы неправильной формы соединения $Rb_3AlF_6$ . $N_{ср.} = 1,490$ .

Штрихрентгенограмма химического соединения не содержит линий исходных компонентов—фторида празеодима и фторида рубидия.

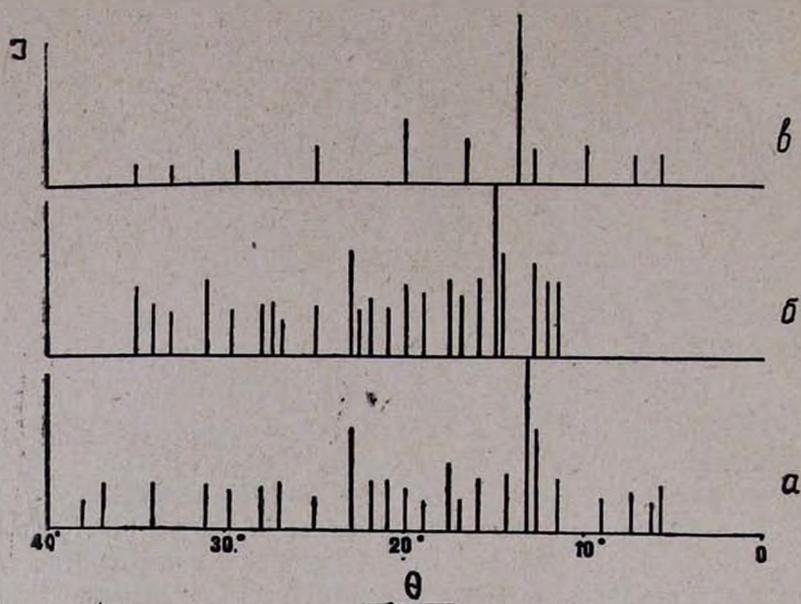


Рис. 1. Штрихрентгенограмма образцов в системе  $Rb_3PrF_6-Rb_3AlF_6$ .  
 а —  $Rb_3PrF_6$ ; б —  $3Rb_3PrF_6 \cdot Rb_3AlF_6$ ; в —  $Rb_3AlF_6$ .

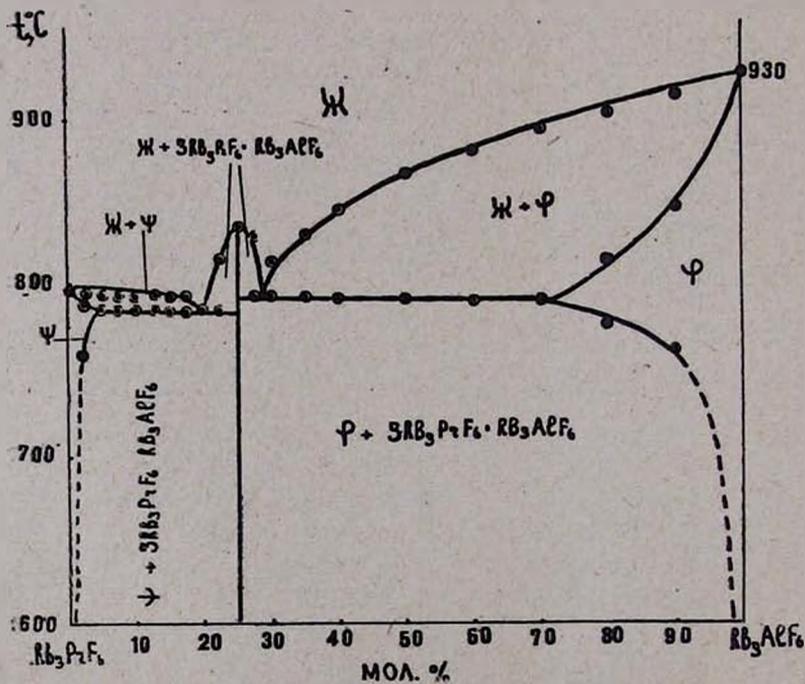


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы  $Rb_3PrF_6-Rb_3AlF_6$ .

Данные, полученные при термографических, рентгенографических и кристалооптических исследованиях, хорошо согласуются между собой и на их основании построена диаграмма плавкости системы  $Rb_3PrF_6-Rb_3AlF_6$  (рис. 2); из которой следует, что добавление незначительных количеств гексафторалюмината рубидия к гексафторпразеодимату рубидия и наоборот приводит к образованию новых фаз—твердых растворов  $\psi$  и  $\phi$ . При содержании 75 мол. %  $Rb_3PrF_6$  образуется  $3Rb_3PrF_6 \cdot Rb_3AlF_6$ , плавящееся конгруэнтно при  $838^\circ$ , при 80 мол. %  $Rb_3PrF_6$  и  $788^\circ$  происходит совместная кристаллизация твердого раствора  $\psi$  и  $3Rb_3PrF_6 \cdot Rb_3AlF_6$ . Вторая эвтектика образуется при содержании 71 мол. %  $Rb_3PrF_6$  и  $798^\circ$ , где совместно кристаллизуются  $3Rb_3PrF_6 \cdot Rb_3AlF_6$  и твердый раствор  $\phi$ . На диаграмме плавкости имеются семь полей кристаллизации новообразованных фаз.

Таким образом, исследованная система содержит одно конгруэнтно плавящееся химическое соединение и первичные твердые растворы  $\psi$  и  $\phi$ .

**ՌՌՐՐԴԻՌԻՄԻ, ՑԵՁԻՌԻՄԻ, ԼԱՆՔԱՆԻ ԵՎ ՊՈԱԶԵՆՈԴԻՌԻՄԻ ԲԱՐԴ ՅՏՈՐԻԿՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՑԻՁԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ**

VI.  $Rb_3PrF_6-Rb_3AlF_6$ , ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՀԱՌՑՑՔԱՆԻ ԴԻԱԳՐԱՄԸ:

2. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ռ. Տ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ և Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼԻԱՆ

*$Rb_3PrF_6-Rb_3AlF_6$  համակարգի թերմոգրաֆիկ, բյուրեղաօպտիկական և ռենտգենոգրաֆիկ ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ նրա հալույթային դիագրամը պատկերում է բինար համակարգ, որը պարունակում է մեկ ինկոնգրուենտ հալվող քիմիական միացություն և առաջնային պինդ լուծույթներ  $\psi$  և  $\phi$ :*

MELTING DIAGRAM OF  $Rb_3PrF_6-Rb_3AlF_6$

H. G. BABAYAN, R. T. MKRTCHIAN and K. A. TER-ARAKELIAN

Thermographical, optical and X-ray studies of the system  $Rb_3PrF_6-Rb_3AlF_6$  have shown that a congruent compound, two intermeditates and two primary solid solutions are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, Р. Т. Мкртчян, К. А. Тер-Аракелян, С. Г. Гамбарян, Арм. хим. ж., 25, 114, 1973.

2. Г. Г. Бабаян, Р. Т. Мкртчян, К. А. Тер-Аракелян, С. Г. Гамбарян, Уч. зап. ЕГУ 1, 130, 1973.
3. Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян, С. А. Бабаян, Арм. хим. ж., 23, 328 (1970).
4. М. П. Борзенкова, А. В. Новоселова, Г. Н. Кузнецова, Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. Хим. вест. 1, № 25 (1968).
5. Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян, Р. Т. Мкртчян, Арм. хим. ж., 23, 892 (1970).

## О ВЛИЯНИИ $Al_2O_3$ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАТРИЕВО-БОРАТНЫХ И НАТРИЕВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

К. А. КОСТАНЯН и С. Ш. КИРАКОСЯН

Поступило 2 VIII 1973

Изучена электропроводность стекол:  $10Na_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot (90-x)B_2O_3$ ,  $20Na_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot (80-x)B_2O_3$ ,  $30Na_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot (70-x)B_2O_3$ ,  $20Na_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot (80-x)SiO_2$  в широком интервале температур (100—1400°).

Показано различие во влиянии  $Al_2O_3$  на электропроводность боратных и силикатных стекол, а также изменение указанного влияния с переходом стекла из твердого в расплавленное состояние. Сделана попытка интерпретация полученных результатов.

Рис 3, табл. 2, библиографические ссылки 13.

Исследование влияния  $Al_2O_3$  на электропроводность натриево-боратных и натриево-силикатных стекол представляет теоретический и практический интерес. Имеющиеся литературные данные относятся к натрий-алюмосиликатным стеклам в твердом состоянии [1—5], а данных по влиянию  $Al_2O_3$  на электропроводность натриево-боратных стекол в литературе нет.

Целью настоящей работы является исследование влияния окиси алюминия на электропроводность натриево-боратных и натриево-силикатных стекол в широком температурном интервале от 100 до 1400°.

Стекла синтезированы из х. ч. сырьевых материалов: глинозема, борной кислоты, карбоната натрия и промытого кварцевого песка Люберецкого месторождения. В качестве осветлителя в шихту алюмосиликатных стекол добавлялся хлористый натрий в количестве до 1%. Алюмосиликатные стекла варились при 1450—1670°. Варка нескольких тугоплавких составов велась в две стадии—хорошо перемешанную шихту спекали при 1250° 10 час., затем измельчали и сплавляли в корундизованных тиглях. Температура варки натрий-алюмоборатных стекол 1300—1350°. Электропроводность стекол измерялась в интервале 100—1400° (силикатные), 100—1200° (боратные). Измерение электропроводности стекол проводилось методом, описанным в работах [6—8]. Составы стекол и значения их удельного сопротивления приведены в табл. 1, 2.

На рис. 1, 2 сопоставлены изотермы удельного сопротивления исследованных натрий-алюмоборатных и натрий-алюмосиликатных стекол. Первые порции введенного  $Al_2O_3$ , независимо от температуры, уменьшают электропроводность силикатных и боратных стекол. С увеличением соотношения  $Al_2O_3/Na_2O$  происходит непрерывное повышение про-

водимости боратов, в силикатах же наблюдается четко выраженный излом при  $Al_2O_3/Na_2O = 1$ . Однако с повышением температуры влияние его на электропроводность обоих типов стекол уменьшается, а при температурах выше  $1200^\circ$  у силикатов и  $1000^\circ$  у боратов оно сводится на нет.

Таблица 1

## Электропроводность натрий-алюмоборатных стекол

№ стекла	Состав, мол. %			Значения $\lg \rho$ при $t, ^\circ C$					
	$Na_2O$	$B_2O_3$	$Al_2O_3$	200	400	600	800	1000	1200
16	10	90	0	12,75	7,83	3,51	1,97	1,24	0,88
26	10	87	3	12,91	8,05	3,68	2,13	1,46	1,08
36	10	85	5	12,78	8,01	3,63	2,10	1,45	1,09
46	10	82	8	12,25	7,62	3,41	1,96	1,44	1,10
56	10	80	10	11,98	7,36	3,20	1,86	1,40	1,10
66	10	78	12	11,74	7,11	3,07	1,80	1,41	1,10
76	10	75	15	11,50	6,71	2,85	1,72	1,37	1,08
86	20	80	0	9,45	4,85	2,53	1,42	0,74	0,41
96	20	74	6	9,65	4,89	2,59	1,47	0,85	0,59
106	20	70	10	9,50	4,76	2,42	1,35	0,85	0,59
116	20	64	16	8,94	4,42	2,28	1,28	0,86	0,60
126	20	60	20	8,38	4,22	2,22	1,27	0,85	0,60
136	20	56	24	7,95	4,10	2,18	1,25	0,85	0,61
146	30	70	0	7,21	3,63	1,86	0,75	0,38	0,18
156	30	61	9	7,31	3,74	1,96	0,97	0,54	0,26
166	30	55	15	7,25	3,71	1,92	0,93	0,53	0,26
176	30	46	24	7,06	3,59	1,86	0,90	0,50	0,25
186	30	40	30	6,88	3,19	1,83	0,89	0,50	0,26

Таблица 2

## Электропроводность натрий-силикатных стекол

№ стекла	Состав, мол. %			Значения $\lg \rho$ при $t, ^\circ C$						
	$Na_2O$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	200	400	600	800	1000	1200	1400
1с	20	80	0	5,70	3,32	1,67	0,96	0,72	0,38	0,16
2с	20	74	6	5,77	3,48	1,97	1,29	0,95	0,66	0,32
3с	20	70	10	5,61	3,40	1,95	1,30	0,98	0,53	0,32
4с	20	64	16	5,00	3,12	1,73	1,12	0,79	0,56	0,32
5с	20	60	20	4,57	2,84	1,56	1,03	0,74	0,52	0,32
6с	20	58	22	4,78	2,97	1,66	1,08	0,77	0,56	0,32
7с	20	56	24	4,90	3,09	1,76	1,16	0,84	0,58	0,32

В литературе имеются различные мнения по поводу влияния малых порций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на электропроводность натрий-силикатных стекол [9]. Наиболее распространенным является объяснение, основанное на гомогенизирующем действии окиси алюминия [4, 10]. Полученные данные указывают на правдоподобность такого предположения, т. к. влияние гомогенизации должно сказаться и на стеклах в расплавленном состоянии. С этой точки зрения механизм действия первых порций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на электропроводность натрий-боратных стекол аналогичен его действию в силикатах (гомогенизация).

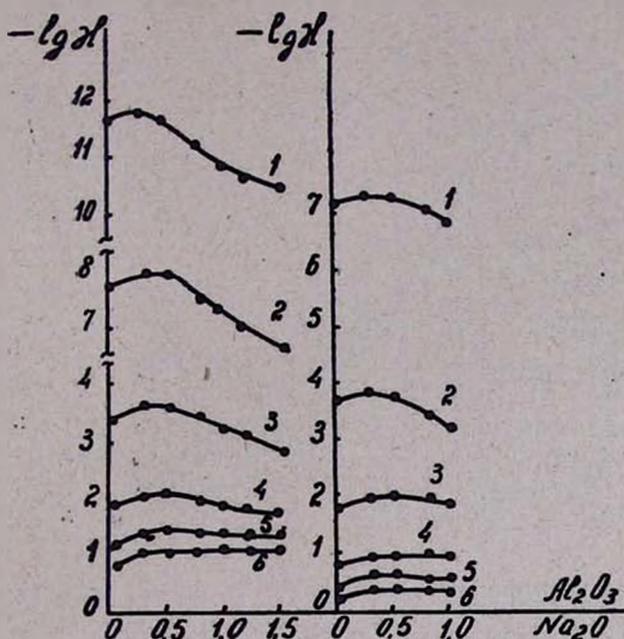


Рис. 1. Изотермы проводимостей для стекол (мол. %):  
 а —  $10\text{Na}_2\text{O}_x\text{Al}_2\text{O}_3(90-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ; б —  $30\text{Na}_2\text{O}_x\text{Al}_2\text{O}_3(70-x)\text{B}_2\text{O}_3$ .  
 Температура, °С: 1 — 200; 2 — 400; 3 — 600;  
 4 — 800; 5 — 1000; 6 — 1200.

При дальнейшем введении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до соотношения  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$ ) повышение проводимости натрий-силикатных стекол объясняется нахождением в них алюминия в таком же структурном состоянии, как и в кристаллических алюмосиликатах (альбит, нефелин и др.). Здесь пара ионов  $\text{Na}^+\text{Al}^{3+}$  замещает ион  $\text{Si}^{4+}$ . При этом ион натрия в алюминатном комплексе закреплен значительно слабее, чем в натрий-силикатном из-за уменьшения радиуса связи ( $r$ ) в ряду  $r(\text{AlO}_4)\text{M}^+ > r(\text{SiO}_4)\text{O}^-\text{M}^+$ , что, естественно, приводит к уменьшению энергии активации электропроводности и сопротивления натрий-силикатных стекол.

При дефиците щелочных катионов, т. е. при  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} > 1$  избыточному количеству алюминия уже недостает ионов натрия для гетерова-

лентного замещения  $\text{Na}^+\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ . Алюминий входит в структуру стекол как модификатор в октаэдрической координации, и высокая плотность упаковки окружающих его ионов затрудняет диффузию ионов, переносящих заряд. При этом энергия активации самодиффузии возрастает, а электропроводность уменьшается.

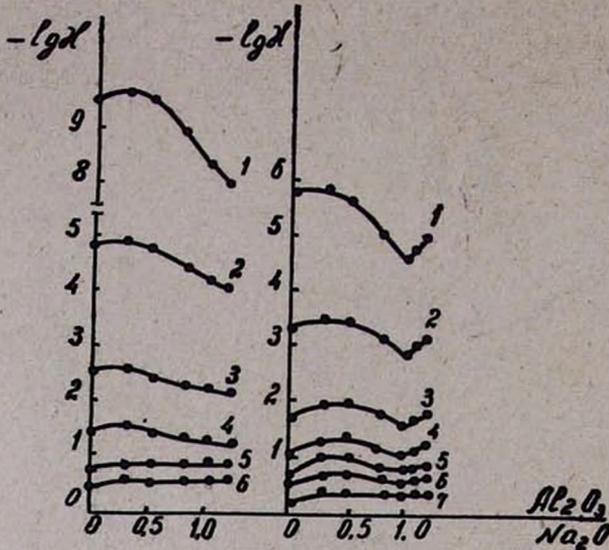


Рис. 2. Изотермы проводимостей для стекол (мол. %): а —  $20\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ; б —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{SiO}_2$ . Температура, °С: 1—200; 2—400; 3—600; 4—800; 5—1000; 6—1200; 7—1400.

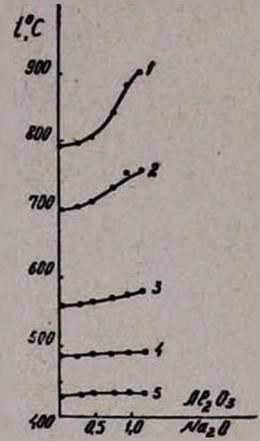


Рис. 3. Изокомы ( $\lg \eta$ ) натрий-алюмоборатных стекол ( $\text{Na}_2\text{O} = 20$  мол. %): 1—2; 2—3; 3—6; 4—9; 5—12.

В натрий-алюмоборатных стеклах, в отличие от натрий-алюмосиликатных, в силу подобной же функции координационного состояния алюминия и бора введение окиси алюминия не вызывает значительных качественных изменений их структуры. Сказанное находит свое подтверждение в приведенных на рис. 3 данных (наши данные) по изменению вязкости натрий-алюмоборатных стекол с изменением соотношения  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{O} = 20$  мол. %). Как видим из рисунка, введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в натрий-боратное стекло практически не влияет на вязкость, в отличие от натрий-силикатных, где на изотермах вязкости при соотношении  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 1$  наблюдаются экстремумы [11]. В связи с этим непрерывное повышение электропроводности натрий-боратных стекол (отсутствие изгибов на изотермах проводимости) объясняется, наверное, одной и той же функцией ослабления прочности связи металлического катиона в натрий-боратном стекле при введении  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В работах [13, 14] установлено, что при совместном присутствии глинозема и борного ангидрида в стеклах, в первую очередь, образуются тетраэдры  $\text{AlO}_4$ , и лишь избыток щелочи, взаимодействуя с бором, переводит его в четверную координацию.

Полученные нами данные подтверждают вышесказанное.

С переходом в расплавленное состояние неизменность и даже некоторое увеличение эффекта уменьшения электропроводности в исследуемых стеклах (при малых концентрациях окиси алюминия) объясняется, вероятно, не только гомогенизацией стекoл, ибо твердые и расплавленные стекла с разной степенью развития микронеоднородностей имели бы разные проводимости. По-видимому, именно в расплавленных стеклах, в отличие от твердых, значительную роль в снижении проводимости играет факт подавления электролитической диссоциации структурных групп  $(AlO_4)_n M^+$  [12] при малом их содержании в присутствии большого количества диссоциированных ионов  $Na^+$  при электролитической диссоциации натрий-силикатных и натрий-боратных комплексов.

При этом наличие слабополяризованных узлов приводит к уменьшению концентрации носителей тока и уменьшению электропроводности расплавленных стекoл.

Отсутствие влияния  $Al_2O_3$  на электропроводность расплавленных стекoл при дальнейшем его введении объясняется нивелирующим действием теплового движения частиц. При этом электропроводящий ион оказывается вне сферы удерживающего влияния структурных комплексов и проводимость определяется лишь энергией продвижения щелочного иона в расплавах.

Примечательно, что замена борного ангидрида глиноземом, не влияя на вязкость твердых стекoл, резко повышает ее значения в области высоких температур (выше  $700^\circ$ , рис. 3).

Это указывает на происходящие при этом значительные структурные изменения в этих стеклах с переходом их в расплавленное состояние.

**$Al_2O_3$ -ի ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄ-ԲՈՐԱՏԱՑԻՆ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄ-ՍԻԼԻԿԱՏԱՑԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ**

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Ե Ս. Շ. ԿԻՐԱԿՈՅԱՆ

*Հետազոտված է  $Al_2O_3$ -ի ազդեցությունը նատրիում-բորատային և նատրիում-սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա  $100-1400^\circ$  տիրույթում:*

*Ցույց է տրված, որ  $Al_2O_3$ -ի առաջին բաժինները անկախ ջերմաստիճանից իջեցնում են նշված տիպի ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը: Ալյումինումի օքսիդի հետագա ներմտծումը, գործնականորեն չազդելով հետազոտվող հալված ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա, բերում է պինդ նատրիում-ալյումոբորատային ապակիների տեսակարար դիմադրության անկման, ի հակադրություն նատրիում-ալյումոսիլիկատային ապակիների, որոնց մեջ  $Al_2O_3/Na_2O$  հարաբերության դեպքում նկատվում է էլեկտրահաղորդականության իզոթերմների կտրուկ բեկում դեպի բարձր դիմադրությունները:*

*Ստացված տվյալները մեկնաբանված են բորատային և սիլիկատային ապակիների կառուցվածքի տարբերության տեսանկյունից:*

THE INFLUENCE OF  $Al_2O_3$  ON THE ELECTROCONDUCTIVITY OF SODIUM-BORATE AND SODIUM-SILICATE GLASSES

K. A. KOSTANIAN and S. Sh. KIRAKOSSIAN

The influence of  $Al_2O_3$  on the electroconductivity of sodium-borate and sodium-silicate glasses at 100—1400°C have been studied.

It has been found that the first portions of  $Al_2O_3$  reduces the electroconductivity of both types of glasses, irrespective of temperature. Further introduction of aluminum oxide reduces a continuous decrease of the resistance of the hard sodium-aluminoborate glasses in contrast to the sodium silicate glasses.

## ЛИТЕРАТУРА

1. I. Isard, J. Soc. Glas. Techn., 211, 113 (1959).
2. В. А. Иоффе, Г. И. Хоостенко, ФТТ, 3, 509 (1960).
3. А. А. Аппен, Гань Фу-си, ФТТ, 1, 1529 (1958).
4. В. А. Цехомский, О. В. Мазурин, К. К. Евстропьев, ФТТ, 5, 586 (1963).
5. Р. Л. Мюллер, А. А. Проникин, ЖПХ, 36, 6, 1192 (1963).
6. А. Я. Кузнецов, И. Г. Мельникова, ЖФХ, 24, 1204 (1950).
7. К. А. Костанян, Изв. АН Арм. ССР. ХН, 10, 3 (1957).
8. Е. А. Ерзнкян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 22, 2 (1969).
9. Б. Г. Варшал, Ж. неорг. материалы, 5, 934 (1972).
10. В. К. Лeko, Ж. неорг. материалы, 4, 1 (1968).
11. T. D. Taylor, G. E. Rindone, J. Amer. Ceram. Soc., 53, 692 (1970).
12. Ю. Н. Кондратьев, Л. А. Смирнова, Сб. «Стеклообразное состояние», Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1970, стр. 68.
13. К. С. Евстропьев, Сб. «Стеклообразное состояние», Изд. АН ССР, М.—Л., 1960, стр. 39.
14. А. А. Аппен, Гань Фу-си, Сб. «Стеклообразное состояние», Изд. АН СССР, М.—Л., 1960, стр. 493.
15. S. G. Bishop, P. J. Bray, Physics. Chem. Glasses, 7, 73 (1966).

УЛЕТУЧИВАНИЕ ХЛОРА ИЗ РАСПЛАВА  $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O}$

А. А. МАРГАРЯН, Р. В. АКОПЯН, А. С. САРКИСЯН и Е. В. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 IV 1973

Выявлена зависимость уменьшения летучести хлора в случае введения  $\text{Ag}$  в виде силиката.

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 13.

В последние годы в СССР и за рубежом широко изучаются фотохромные или фототропные стекла, синтез и исследование которых представляют значительный научный и практический интерес [1,2].

Фотохромные стекла обладают способностью темнеть под воздействием облучения в видимой или близкой к видимой области спектра, а после прекращения облучения восстанавливать свою прозрачность.

Эти стекла могут применяться в опто-электронных запоминающих устройствах с самостираемостью информации, в качестве модуляторов лазеров, в передающих системах, в галопрафии и в других областях техники [3,4].

Фотохромизм обусловлен наличием галогенидов серебра в стеклах, а также строгим соблюдением расчетного количества  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$ .

В работе [5] показана юильная летучесть хлора из расплавов при варке стекол. Потери хлора составляют 30—60% общего содержания их в шихте. Потери серебра в процессе варки из-за улетучивания галогенидов серебра составляют 15—30% [6].

Для контроля галогенидов в стекле авторами работ [7,8] разработан надежный количественный метод анализа.

Для исследования кинетики растворения  $\text{AgCl}$  нами выбрано простое двухкомпонентное стекло состава: 25 вес. %  $\text{Na}_2\text{O}$  и 75 вес. %  $\text{SiO}_2$ .

Серебро и хлор вводились в количествах 0,5 вес. % сверх 100.

В таблице даны варианты синтеза компонентов стекла. В серии *A* стекла синтезированы на основе кварцевого песка и соды, а в серии *B*—на основе метасиликата натрия и аморфного кремнезема, полученного при комплексной переработке нефелиновых сиенитов в ИОНХ АН Арм. ССР [9].

В плавки, проведенные соответственно сериям *A*, *B*, ион  $\text{Ag}$  вводился в виде нитрата, а *C, D*—силикатгидрата  $\text{Ag}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , полученного

из растворов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AgNO}_3$ . Во всех случаях хлор вводился в виде  $\text{NaCl}$ .

Таблица

Серия	Состав	Температура								
		1300°			1350°			1400°		
		Cl, вес. %		Улетучиваемость, %	Cl, вес. %		Улетучиваемость, %	Cl, вес. %		Улетучиваемость, %
		по синтезу	по анализу		по синтезу	по анализу		по синтезу	по анализу	
A	Кварцевый песок $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{AgNO}_3$ , $\text{NaCl}$	0,5	0,325	35,0	0,5	0,309	39,2	0,5	0,300	40
B	$\text{SiO}_2$ (аморфный) $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{AgNO}_3$ , $\text{NaCl}$	0,5	0,329	34,0	0,5	0,320	36,4	0,5	0,310	38
C	Кварцевый песок $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{Ag}_2\text{SiO}_3$ , $\text{NaCl}$	0,5	0,330	34,2	0,5	0,318	36,0	0,5	0,310	38
D	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (аморфный) $\text{SiO}_2$ , $\text{Ag}_2\text{SiO}_3$ , $\text{NaCl}$	0,5	0,425	14,0	0,5	0,420	16,0	0,5	0,415	16

Из расплавов  $\text{AgNO}_3$  и силикатов щелочных или щелочноземельных металлов получают безводные силикаты серебра [10,11], а из силикатгидратов—водородсодержащие [12,13].

Нами обнаружено, что применение силиката серебра сильно уменьшает летучесть хлора из расплавов  $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O}$  (табл., серия D). Потери хлора снижаются от 40 до 16% при 1400° варке стекла. На рисунке представлена зависимость потери хлора от температуры варки; время выдержки расплавов 1 час.

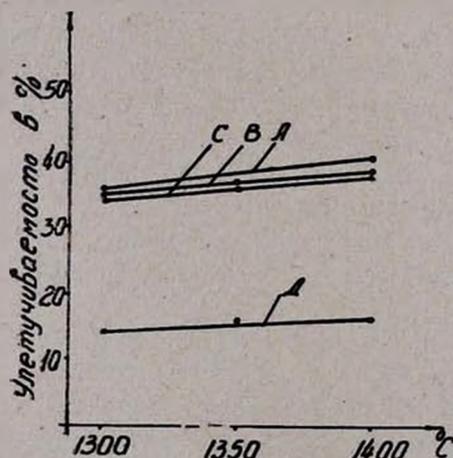


Рис. Зависимость потери хлора от температуры А, В, С, D (см. табл.).

Как видно из рисунка (кр. D), лучшие результаты получены в случае стекол, содержащих силикат серебра и синтезированных на основе

аморфного кремнезема и метасиликата натрия. Повышение температуры приводит к некоторому росту потери хлора, что и следовало ожидать.

В остальных случаях кривые потерь расположены намного выше и близки друг к другу (кр. А, В, С).

Поскольку содержание галогенидов в фотохромных стеклах незначительно (0,1—0,7 вес. %), получение заданного состава достигается с трудом из-за практической неуправляемости процесса улетучивания галогенидов.

Однако введение серебра в виде силиката позволяет повысить стабильность содержания хлора и серебра в расплаве.

Авторы показали [5], что потери хлора из силикатного расплава связаны с летучестью хлора в виде  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AgCl}$  и свободного хлора.

Синтез фотохромных стекол на основе метасиликата натрия и силиката серебра исключает потери хлора в вышеуказанных формах, катионы натрия и серебра связаны в силикатных композициях.

Другим важным обстоятельством является тот факт, что в последнем составе исключено выделение газовой фазы, имеющее место в предыдущих случаях ( $\text{CO}_2$  из  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NO}_2$  из  $\text{AgNO}_3$ ). Исключение газо-выделения способствует также сохранению хлора в расплаве.

### ՔԼՈՐԻ ՑՆԻՆԼԻՈՒԹՅՈՒՆԸ $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O}$ ՀԱԼՈՒՑԹԻՑ

Ա. Ա. ՄԱՐԳԱՐԻԱՆ, Ռ. Վ. ՀԱԿՈՔԻԱՆ, Հ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ե. Վ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է  $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O}$  հալույթում  $1300\text{—}1400^\circ$ -ում  $\text{AgCl}$ -ի լուծելիության կինետիկան:

Հաստատված է, որ  $\text{Ag}$  իոնը արժաթի սիլիկատ ներմուծելու դեպքում քլոր իոնի ցնդելիությունը խիստ նվազում է:

Հալույթը սինթեզված է ամորֆ սիլիկահողից, նատրիումական մետասիլիկատից, քվարցային ավազից և սողայից:

### VOLATILIZATION OF CHLORINE FROM MOLTEN $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O}$

A. A. MARGARIAN, R. V. HAKOPIAN, H. S. SARKISSIAN  
and E. V. GRIGORIAN

The solution of  $\text{AgCl}$  in molten  $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O}$  system has been studied.

The volatility of chlorine is reduced by introducing silver as a silicate.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Armistead, S. D. Stookey, Belg. pat., № 61271 (1962).
2. W. H. Armistead, S. D. Stookey, Science, 144 (3615) 150 (1964).
3. Я. В. Марка, «Наука и жизнь», № 4, 22 (1965).
4. Э. В. Кондратов, И. В. Туниманова, В. А. Цехомский, Оптико-механическая промышленность, № 8, 42 (1972).
5. В. В. Варгин, А. Я. Кузнецов, С. А. Степанов, В. А. Цехомский, Оптико-механическая промышленность, № 1, 35 (1968).
6. А. В. Литвинов, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970.
7. С. Э. Турчихина, Э. П. Бильтюкова, «Стекло», Труды ГИС, № 1, 22 (1970)
8. С. Э. Турчихина, «Стекло», Труды ГИС, № 2, 101 (1971).
9. М. Г. Манвелян, Авт. свид № 72 427 (1948).
10. E. Thilo, F. Wodtcke, Z. anorg. chem. B 295, 247 (1958).
11. E. Thilo, F. Wodtcke, pat. DDR, № 20144 (1960).
12. G. Krüger, Z. anorg. allg. chem., 326, 254 (1964).
13. E. Thilo, F. Wodtcke, H. Funk, Z. anorg. allg. chem., 278, 1225 (1965).

## ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ МЕТИЛЕНОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

В. М. ТАРАЯН и Ж. М. АРСТАМЯН

Ереванский государственный университет

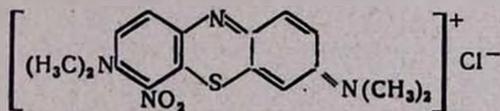
Поступило 27 XII 1973

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса сурьмы (V) с катионом основного красителя тиазинового ряда—метиленовым зеленым (МЗ). Образующийся ионный ассоциат МЗ однократно извлекается из водной фазы хлороформом. Найдены оптимальные условия экстракции сурьмы (V), кажущийся молярный коэффициент поглощения экстракта соединения ( $\bar{\Sigma}=7,6 \cdot 10^4$ ), отношение компонентов в экстрагируемом соединении (1:1) и избирательность экстракции. Показано, что извлекаемый в органическую фазу хлоридный анионный комплекс сурьмы (V) является не гексахлорантимоанат-ионом  $[SbCl_6]^-$ , а соответствующим гидроксокомплексом.

Рис. 5, табл. 2, ссылок 3.

Хлоридный анионный комплекс сурьмы (V) образует с крупными органическими катионами малорастворимые в воде ионные ассоциаты, экстрагирующиеся различными органическими растворителями. В качестве подобных реагентов ранее были предложены различные основные красители.

Тиазиновый краситель—метиленовый зеленый (МЗ), для этой цели еще не был использован.



В настоящей статье изложены результаты изучения взаимодействия хлоридного анионного комплекса сурьмы (V) с МЗ. Найдены оптимальные условия образования окрашенного соединения, изучен химизм экстракционного процесса и разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения сурьмы.

### Экспериментальная часть

**Реагенты и аппаратура.** Раствор сурьмы (V) готовили ранее описанным методом [1].

Раствор МЗ готовили по навеске МЗ марки «Chemapol». Из органических растворителей (марки «х. ч.») дополнительной очистке (перегон-

кой) подвергался только хлороформ. Для установления оптимальных условий экстракции опыты проводили как в сернокислей (в присутствии хлорида натрия), так и в солянокислой средах. Из испытанных органических растворителей для извлечения сурьмы (V) из солянокислой водной фазы наиболее пригодным оказался хлороформ. Оптическая плотность экстракта образующегося ионного ассоциата и простой соли МЗ довольно постоянна в области значений рН 0,45—0. В этом же интервале кислотности отмечается максимальное значение дифференциальной оптической плотности экстракта исследуемого соединения. Последняя последовательно снижается с дальнейшим повышением кислотности, по-видимому, вследствие снижения реакционной способности красителя МЗ (рис. 1, кр. 1 и 1').

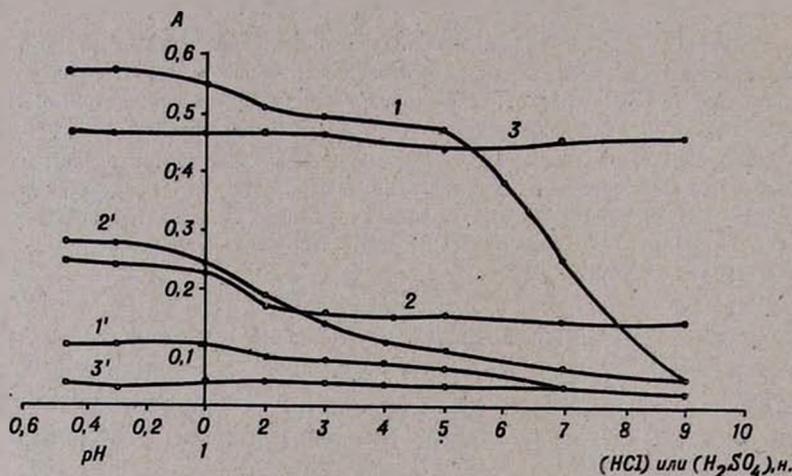


Рис. 1. Влияние кислотности водной фазы на оптическую плотность: а) хлороформных экстрактов соединения МЗ: 1 — среда солянокислая; 2 — среда сернокислая; 1', 2' — „холостые“, б) дихлорэтан—трихлорэтиленовых экстрактов соединения МЗ: 3 — среда сернокислая; 3' — „холостой“.  $[Sb(V)] = 8,2 \cdot 10^{-8}$  М,  $[MЗ] = 2,7 \cdot 10^{-5}$  М.

В отличие от солянокислой среды, извлечение ионного ассоциата хлороформом из сернокислей водной фазы заметно снижается, и, что особенно неблагоприятно, повышается оптическая плотность экстракта простой соли МЗ (рис. 1, кр. 2 и 2').

Замена хлороформа смесью дихлорэтана с трихлорэтиленом (1:2) при извлечении сурьмы из сернокислей 1,7 М по NaCl водной фазы позволила ощутимо снизить оптическую плотность экстракта «холостой» пробы и значительно расширить интервал оптимальной кислотности (рН 0,45—9,0 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), но с некоторым снижением фактора извлечения (рис. 1, кр. 3 и 3'). Поэтому дальнейшие исследования проводили с солянокислой водной фазой при рН 0,3—0,45 и образующийся ионный ассоциат извлекали хлороформом.

Для спектров исследуемых хлороформных экстрактов характерна область максимального поглощения при 655 нм (рис. 2).

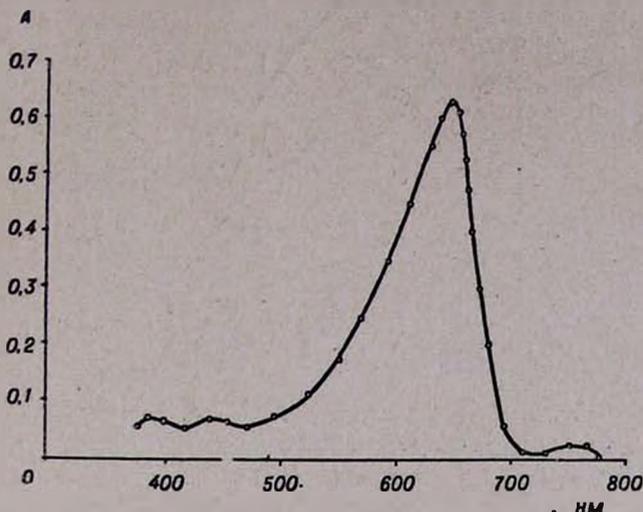


Рис. 2. Спектр поглощения хлороформного экстракта ионного ассоциата сурьмы (V) с МЗ.  $[Sb(V)] = 8,2 \cdot 10^{-6}$  М; рН 0,45.

Найдена оптимальная концентрация реагента-красителя в водной фазе ( $2,7 \cdot 10^{-5}$ — $4,4 \cdot 10^{-5}$  М).

Равновесие в изучаемой двухфазной системе достигается встряхиванием в течение 2 мин. Оптическая плотность экстрактов сохраняется без изменения 1,5 часа. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации 0,25—3,5 мкг Sb/мл. Кажущийся молярный коэффициент погашения экстракта соединения равен  $\bar{\Sigma} = 7,6 \cdot 10^4 \pm \pm 1,3 \cdot 10^3$ . Фактор извлечения, определенный методом реэкстракции, равен 0,98 [2]. Молярные отношения при взаимодействии компонентов были установлены методами: изомольных серий, сдвига равновесия и прямой линии Асмуса (рис. 3, 4, 5). Результаты однозначны и свидетельствуют о том, что хлоридный анионный комплекс сурьмы взаимодействует с катионом МЗ в стехиометрическом отношении 1:1.

Исследовался и химизм экстракции сурьмы (V) в присутствии МЗ. При этом кислотность водной фазы рН 0,45\*. Методика исследования заключалась в следующем. Количество извлеченной в органическую фазу сурьмы (V) определяли по предварительно заготовленному калибровочному графику. Для определения количества хлор-иона в извлекаемом в органическую фазу соединении несколько бензольных экстрактов

\* Ранее был изучен химизм экстракции сурьмы основными красителями: метиловым зеленым и метиловым голубым [1,3], и было показано, что извлекаемые как из солянокислой, так и сернокислой водной фазы ионные ассоциаты содержат гидроксо-комплексы сурьмы, состав которых меняется в зависимости от исходной кислотности водной фазы.

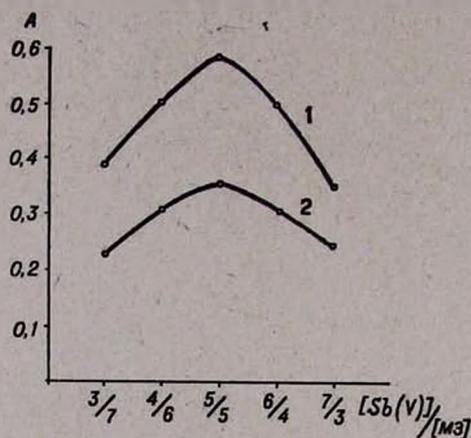


Рис. 3. Изомольная серия системы  $\text{Sb(V)} - \text{M3}$ . Суммарная мольная концентрация: 1 —  $8,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ; 2 —  $1,72 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , pH 0,45.

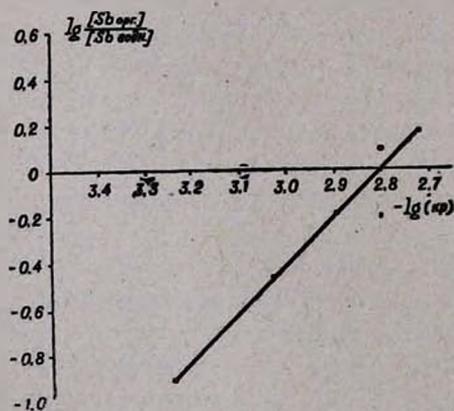


Рис. 4. Логарифмическая зависимость образования ионного ассоциата сурьмы от концентрации МЗ.

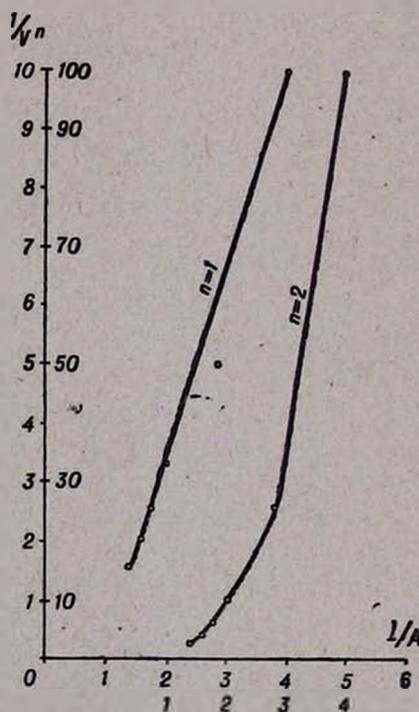


Рис. 5. Графическое определение стехиометрического коэффициента методом Асмуса (при  $n = 1$  — функция прямолинейна).

тщательно отделялись от остатков водной фазы. Затем объединенный экстракт выпаривали на водяной бане до объема 5—7 мл, добавляли 5 мл 2,0 н азотной кислоты и выпаривали до полного разложения реагента красителя. Остаток разбавляли дистиллированной водой до 25—30 мл и выделяли сурьму цементацией на медной спирали. В полученном описанным способом растворе определяли концентрацию хлор-иона амперометрическим титрованием  $10^{-3}$  М раствором нитрата серебра (табл. 1).

Таблица 1

Состав извлекаемого в органическую фазу (хлороформ)хлоридного анионного комплекса сурьмы(V). Среда солянокислая (рН 0,45)

Содержание сурьмы в экстракте $г\text{-ион} \cdot 10^{-6}$	Содержание хлор-иона в экстракте $г\text{-ион} \cdot 10^{-6}$	Отношение $Sb(V) : Cl^-$	В органическую фазу извлекается преимущественно гидроксо-комплекс состава
0,58	0,60	1:1,03	$[Sb(OH)_2Cl]^-$
1,15	1,12	1:0,98	.
1,72	1,80	1:1,05	.
1,72	1,85	1:0,7	.

Таким образом, извлекаемый реагентом МЗ' в органическую фазу анионный комплекс сурьмы (V) не является гексахлорантимонат-ионом  $[SbCl_6]^-$ , что вполне согласуется с ранее полученными данными [1,3].

Для практического применения необходимо было выяснить избирательность экстракции сурьмы (V) в оптимальных условиях (табл. 2) Золото (III), ртуть (II), таллий (III) мешают.

Таблица 2

Избирательность экстракции сурьмы метиленовым зеленым рН = 0,45,  $[Sb(V)] = 2,05 \cdot 10^{-6}$  М

И о н	$K = [ион]/[Sb(V)]$	И о н	$K = [ион]/[Sb(V)]$
$Ni^{2+}$	43000	$SeO_3^{2-}$	120
$Co^{2+}$	43000	$TeO_3^{2-}$	2000
$Zn^{2+}$	38000	$SO_4^{2-}$	50000
$Cd^{2+}$	8900	$NO_3^-$	40000
$Mg^{2+}$	50000		
$Ge^{4+}$	90		
$Ga^{3+}$	107		
$Fe^{3+}$	2000		
$Cu^{2+}$	3000		

### Определение сурьмы в металлическом кадмии

Навеску металлического кадмия растворяют при нагревании в 7—10 мл  $\text{HCl}$  ( $D=1,14$ ). Раствор выпаривают до 2—3 мл, добавляют 3—4 мл дистиллированной воды, 2—3 мл 10% раствора  $\text{NaNO}_2$ , перемешивают и через 5 мин. избыток  $\text{NaNO}_2$  удаляют прибавлением 3—4 мл 50% раствора мочевины. Раствор переносят в 25—50 мл мерную колбу, доливают до метки водой. К аликвотной части раствора (10 мл) добавляют\* 9 н  $\text{HCl}$  с расчетом получить раствор с  $\text{pH}$  0,30—0,45, затем 0,25 мл 0,04% раствора метиленового зеленого, после перемешивания добавляют 10 мл хлороформа и экстрагируют 2 мин. После разделения фаз экстракт центрифугируют и измеряют оптическую плотность при 655 нм. Содержание сурьмы находят методом добавок (табл. 3)

Метод дает возможность определять сурьму с чувствительностью  $1,0 \cdot 10^{-4}$  %.

Таблица 1  
Определение сурьмы в металлическом кадмии

Навеска, г	Sb, мкг		Ошибка, %
	добавлено	найдено	
0,224	—	2,495	—
0,224	10	12,160	-2,68
0,224	10	12,330	-1,32
0,224	20	22,290	-0,91
0,244	20	22,620	+0,55
0,448	—	4,495	—
0,448	10	14,330	-1,15
0,448	5	9,330	-1,74
0,448	15	19,600	+0,53

### ԱՆՏԻՄՈՆԻ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ԱՔՍՈՐՐՔՏԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄԵԹՈԴԻԿԵՆԱՅԻՆ ԿԱՆԱԶՈՎ

Վ. Մ. ՔԱՌԱՅԱՆ Ե Ճ. Մ. ԱՌՍԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է անտիմոնի (V) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդրումը թիագինային շարքի հիմնային ներկանյութ՝ մեթիլենային կանաչի կատիոնի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է քլորոֆորմով: Որոշվել են անտիմոնի (V) լուծահանման օպտիմալ

\* Ввиду относительно низкого значения оптимальной кислотности ( $\text{pH} > 0,45$ ) дальнейшее экстракционно-фотометрическое определение сурьмы проводится непосредственно после разбавления.

սլայմանները, մարման մոլային թվացող գործակիցը ( $\bar{\Sigma}=7,6 \cdot 10^4$ ), բաղադրիչների հարաբերությունը լուծահանվող միացության մեջ (1:1), լուծահանման ընտրողականությունը:

Յույց է տրվել, որ անտիմոնի քլորիդային անիոնային կոմպլեքսը լուծահանվում է ոչ թև հեքսաքլորանիտիմոնատի  $[SbCl_6]^-$ , այլ համապատասխան հիդրօքսիկոմպլեքսի  $[Sb(OH)_5Cl]^-$  ձևով:

## EXTRACTION-ABSORBTIOMETRIC DETERMINATION OF ANTIMONY(V) BY METHYLENE GREEN

V. M. TARAYAN and Zh. M. ARSTAMIAN

The extraction of complex chloride of antimony (V) by methylene green has been studied and the optimum conditions determined. It has been established, that antimony (V) is extracted as a hydroxi-complex:  $[Sb(OH)_5Cl]^-$ .

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, ДАН АрмССР, 53, 231 (1971)
2. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей, Изд. «Наука», М., 1970, стр. 34.
3. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Арм хим. ж., 26, 124 (1973).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51+547.3334

МАСС-СПЕКТРЫ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ  
 СОЕДИНЕНИЙ

VI. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ  
 СОЛЕЙ АМИНОСПИРТОВ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Р. Т. ГРИГОРЯН

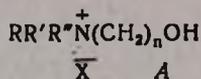
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 II 1973

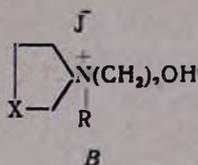
При снятии масс-спектров четвертичных солей аминоспиртов имеет место N-деалкилирование последних, в результате чего получают характерные для смеси аминоспиртов и галогидных алкилов масс-спектры

Рис. 1, библи. ссылок 6.

Продолжая ранее начатые работы по масс-спектрометрированию биологически активных соединений, содержащих наряду с третичной аминогруппой другие функциональные группировки в различных положениях молекулы [1—5], мы исследовали поведение ряда четвертичных солей аминоспиртов в условиях масс-спектрометрирования (МХ-1303, прямой ввод, 50—58 эв, 130—225°). Изучены соединения с общими формулами А и В:



- |                          |                               |
|--------------------------|-------------------------------|
| I, R=R'=R''=Me.          | n=2, X=J (X=Cl изучен в [6]); |
| II, R=R'=R''=Me.         | n=3, X=J                      |
| III, R=R'=R''=Et.        | n=2, .                        |
| IV, R=R'=R''=Et.         | n=3, .                        |
| V, R=R'=Me, R''=Pr.      | n=3, .                        |
| VI, R=R'=Me, R''=Bu.     | n=2, .                        |
| VII, R=R'=Et, R''=Me.    | n=2, .                        |
| VIII, R=R'=Et, R''=Me.   | n=3, .                        |
| IX, R=Me, R'=Et, R''=Pr. | n=3, .                        |
| X, R=R'=Me, R''=Pr.      | n=3, X=Br                     |

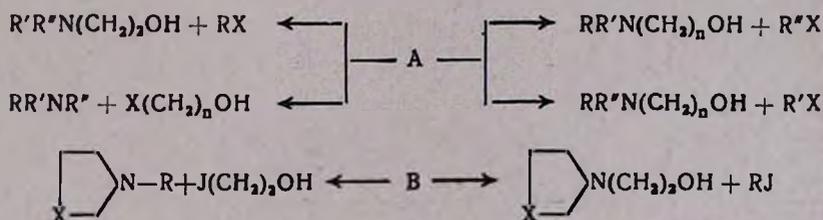


XI, X=CH<sub>2</sub>, R=Me; XII, X=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R=Me;  
 XIII, X=CH<sub>2</sub>, R=Et; XIV, X=OCH<sub>2</sub>, R=Me

Четвертичные соли аминоспиртов получены из соответствующих симметричных аминоспиртов с третичной аминогруппой или аминогруппой, входящей в состав гетероциклов, и йодистого алкила в абс. эфире или ацетоне. Аналогично получен бромид  $\gamma$ -диметилпропиламинопропанола. Йодид  $\gamma$ -метилэтилпропиламинопропанола получен из  $\gamma$ -этилпропиламинопропанола и йодистого метила.

На основании масс-спектров можно сделать следующие выводы.

Четвертичные соли аминоспиртов в указанном температурном интервале подвергаются термическому N-деалкилированию с образованием всех теоретически возможных аминоспиртов с третичной аминогруппой, галоидных алкилов, третичного амина и галоидгидрина.



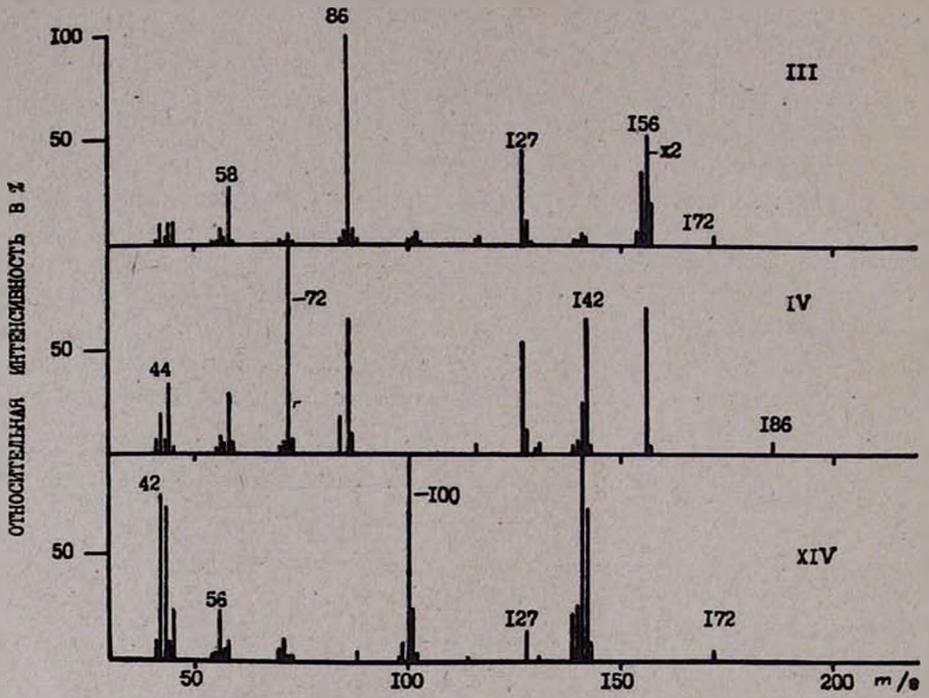
В этом можно убедиться, сравнив масс-спектры четвертичных солей III, IV и XIV (рис.) и соответствующих аминоспиртов, приведенные в [1]. Как и следовало ожидать, сравнительно простые и легко поддающиеся расшифровке масс-спектры получались у солей I—IV и XI—XIV.

Интенсивности пиков молекулярных ионов аминоспиртов с третичной аминогруппой, образовавшихся из одной и той же соли, отличаются друг от друга. В масс-спектре соли с различными радикалами при азоте наиболее интенсивный пик молекулярного иона образует аминоспирт с большим молекулярным весом.

Интенсивности пиков йодистых алкилов уменьшаются с удлинением радикала. Исключение составляют соли VII и VIII, у которых интенсивности ионов [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> больше [CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, что, вероятно, вызвано наличием в молекулах одной метильной и двух этильных групп.

Интенсивности пиков галоидгидринов намного меньше галоидных алкилов и уменьшаются по мере увеличения длины цепи, что можно объяснить трудностью расщепления N—C связи при наличии гидроксильной группы в цепи [1]. С удалением гидроксильной группы от азота интенсивности соответствующих пиков йодистых алкилов также уменьшаются.

Изучение полученных масс-спектров позволяет определить и алкильные радикалы, входящие в состав четвертичных аммониевых солей. Действительно, наличие в масс-спектрах ряда пиков ионов  $J^+$  ( $m/e=127$ ) и йодистых алкилов с  $m/e=142, 156, 170$  и  $184$  служит доказательством



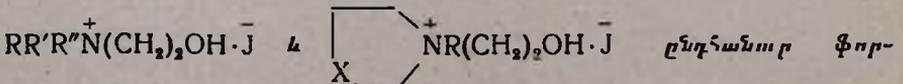
Րիս.

присутствия в соединениях алкильных радикалов Me, Et, Pr и Bu, соответственно. Пики галоидгидринов с  $m/e=172$  и  $186$  подтверждают наличие в соединениях группировки  $(CH_2)_n OH$ , где  $n=2$  и  $3$ , соответственно. Вышесказанное действительно и для бромидов.

ԿԵՆՍԱԲԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

VI. ԱՄԻՆԱՊԻՐՏՆԵՐԻ ԶՈՐՐՈՐԿԱՅԻՆ ԱԳԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԱԶՓՈՒԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Յ. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ և Ռ. Բ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ



մուլա ունեցող ամինապիրտների շորրորդային աղերի մասս-սպեկտրների նկարահանման ժամանակ (130—225°, 50—58 էվ) տեղի ունի վերջիններիս

N-ապալկիլում, որի հետևանքով ստացվում են համապատասխան սպիրտների և ալկիլհալոգենների խառնուրդին բնորոշ մասս-սպեկտրներ:

Հայտնաբերված են ամինասպիրտների շորրորդային ազերի ջերմային N-ապալկիլման օրինաչափություններ, որոնք հնարավորություն են տալիս նույնականացնելու վերահիշյալ ազերր:

## MASS SPECTRA OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS

### V. MASS SPECTROMETRIC STUDY OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS OF AMINOALCOHOLS

Ts. Ye. AGHAJANIAN and R. T. GRIGORIAN

The mass spectra of quaternary ammonium salts of aminoalcohols have been determined and some definite regularities are found which offer a possibility for the identification of the quaternary salts of aminoalcohols.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Ц. Е. Агаджанян, Р. Т. Григорян, Арм. хим. ж., 22, 779 (1969).
2. А. Л. Мнджоян, Ц. Е. Агаджанян, Р. Т. Григорян, Арм. хим. ж., 22, 883 (1969).
3. Ц. Е. Агаджанян, Р. Т. Григорян, Арм. хим. ж., 24, 113 (1971).
4. Ц. Е. Агаджанян, Р. Т. Григорян, Е. Б. Григорян, Арм. хим. ж., 24, 213 (1971).
5. Ц. Е. Агаджанян, Р. Т. Григорян, В. Е. Бадалян, Арм. хим. ж., 24, 465 (1971).
6. G. A. R. Johnston, A. C. K. Triffett, J. A. Wunderlich, Anal. Chem., 40, 1837 (1968).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ  
 УКСУСНЫХ КИСЛОТ

XXXI. ТЕТРАМЕТИЛЕН- И ПЕНТАМЕТИЛЕНИМИНОПРОПИЛОВЫЕ ЭФИРЫ  
 $\alpha$ -АЛКОКСИДИФЕНИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ

О. Л. МНДЖОЯН, Э. Р. БАГДАСАРЯН и О. Е. ГАСПАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

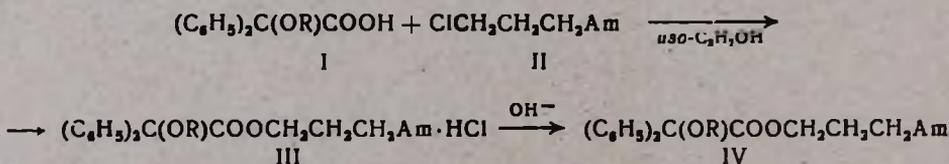
Поступило 19 VII 1972

Взаимодействием тетраметилен- и пентаметилениминопропилхлоридов с  $\alpha$ -алкоксидифенилукусными кислотами осуществлен синтез соответствующих аминокэфиров.  
 Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Проведенные ранее исследования [1,2] показали, что гидрохлориды  $\gamma$ -диэтиламинопропиловых эфиров  $\alpha$ -алкоксидифенил- и  $\alpha$ -алкоксидифенилциклогексилукусных кислот обладают выраженными холинолитическими свойствами. По сравнению с гидрохлоридами  $\beta$ -диэтиламиноэтиловых эфиров  $\alpha$ -алкоксидифенилукусных кислот вышеуказанные соединения отличаются сильно выраженными никотинолитическими свойствами, а также высокой активностью на центральную нервную систему.

Настоящая работа—синтез тетраметилен- и пентаметилениминопропиловых эфиров  $\alpha$ -алкоксидифенилукусных кислот IV, была проведена с целью установления влияния более жесткой конформации на избирательное действие на отдельные холинорецепторы.

Получение аминокэфиров осуществлено взаимодействием  $\alpha$ -алкоксидифенилукусных кислот с тетраметилен- и пентаметилениминопропилхлоридами в среде абс. изопропилового спирта.



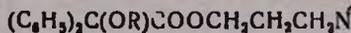
R=CH<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>; *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-*изо*-C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>; Am=пиперидил, пирролидил

Исходные  $\alpha$ -алкоксидифенилукусные кислоты получены ранее описанным способом [1]. Тетраметилен- и пентаметилениминопропилхлориды были получены взаимодействием триметиленхлорбромид-1,3 с пир-

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$
CH <sub>3</sub>	75	203—205/0,5	1,5438
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90,9	212—215/0,5	1,5388
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	65,6	210—215/0,5	1,5342
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	68,3	218—220/1	1,5500
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	65,6	220—223/1	1,5274
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	81,5	212—216/2	1,5464
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	71,9	210—215/2	1,5392
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	82,4	212—214/0,5	1,5481

\* Гидрохлорид — вязкая жидкость.

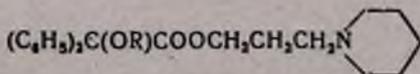
Таблица 1



$d_4^{20}$	Молекулярная формула	А н а л и з, %								Т. пл. гидрокларидов, °С
		С		Н		N		Cl		
		вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
1,0978	$C_{22}H_{27}O_3N$	74,78	74,73	7,64	7,62	3,99	4,11	9,11	9,34	140—142
1,0797	$C_{23}H_{29}O_3N$	75,70	75,51	7,90	7,56	3,81	3,57	8,79	8,57	118—120
1,0588	$C_{24}H_{31}O_3N$	75,59	76,04	8,13	8,16	3,67	3,50	8,50	8,68	92—94
1,0760	$C_{25}H_{33}O_3N$	75,94	76,01	8,35	8,13	3,54	3,50	8,22	7,76	102—104
1,0479	$C_{26}H_{35}O_3N$	76,28	75,86	8,55	8,75	3,42	3,79	7,96	8,21	100—102
1,0864	$C_{24}H_{31}O_3N$	75,59	75,77	8,13	8,28	3,67	4,06	8,50	8,67	132—134
1,0668	$C_{23}H_{33}O_3N$	75,94	76,04	8,35	8,70	3,54	4,01	8,22	8,43	110—112
1,0739	$C_{26}H_{35}O_3N$	76,28	76,61	8,55	8,52	3,42	3,21	7,96	—	*

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$
$CH_3$	74,7	235—240/8	1,5452
$C_2H_5$	80,4	225—228/3	1,5308
$C_3H_7$	83,2	228—230/3	1,5361
$C_4H_9$	73,5	220—230/0,5	1,5332
$C_5H_{11}$	84,1	233—237/0,5	1,5288
<i>изо</i> - $C_3H_7$	82,0	240—245/5	1,5494
<i>изо</i> - $C_4H_9$	80,7	207—210/0,5	1,5332
<i>изо</i> - $C_5H_{11}$	85,2	218—220/0,5	1,52981

Таблица 2



$d_4^{20}$	Молекулярная формула	А н а л и з, %								Т. пл. гидрохлорида, °С
		С		Н		N		Cl		
		вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
1,0827	$C_{23}H_{39}O_3N$	75,20	75,50	7,90	7,80	3,81	4,00	8,79	9,07	135—137
1,0628	$C_{24}H_{41}O_3N$	75,59	75,84	8,13	8,40	3,67	3,45	8,50	8,24	142—144
1,0484	$C_{25}H_{43}O_3N$	75,94	76,34	8,35	8,80	3,54	3,84	8,22	8,36	88—90
1,0409	$C_{26}H_{45}O_3N$	76,28	76,01	8,55	8,10	3,42	3,09	7,96	8,08	145—147
1,0379	$C_{27}H_{47}O_3N$	76,59	76,45	8,74	8,43	3,36	3,36	7,72	7,74	122—124
1,0735	$C_{25}H_{43}O_3N$	75,94	75,80	8,35	8,00	3,54	3,54	8,22	8,07	146—148
1,0409	$C_{26}H_{45}O_3N$	76,28	76,01	8,55	8,10	3,42	3,80	7,96	7,64	130—132
1,0401	$C_{27}H_{47}O_3N$	76,59	76,90	8,74	8,90	3,36	3,70	7,72	8,09	134—136

ролидином и пиперидином. Реакция проводилась в среде абс. эфира по описанной ранее методике получения диэтиламинопропилхлорида [1].

По сравнению с диэтиламинопропилхлоридом тетра- и пентаметилениминопропилхлориды получались со значительно низкими выходами, особенно в случае пирролидина (35—37%).

Часть гидрохлоридов легко кристаллизуется (табл. 1, 2).

Данные предварительных фармакологических исследований говорят о том, что замена диэтиламиногруппы пиперидином приводит к снижению мускариноподобной активности с сохранением никотиноподобного действия.

### Экспериментальная часть

**Пентаметилениминопропилхлорид.** Смесь 315,0 г (2 моля) триметиленхлорбромаида-1,3, 250 мл абс. эфира и 340,0 г (4 моля) пиперидина кипятят 12—15 час., добавляют 200 мл воды, подкисляют разбавленной соляной кислотой; эфирный слой отделяют, водный подщелачивают насыщенным раствором карбоната калия и тщательно экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над сульфатом натрия, эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 80—82°/13 мм, выход 160,0 г (48,9%), Найдено %: Cl 21,73.  $C_8H_{16}Cl$ . Вычислено %: Cl 21,98.

Аналогично получается тетраметилениминопропилхлорид с выходом 35—37%, т. кип. 75—77°/15 мм. Найдено %: Cl 23,08.  $C_7H_{14}Cl$ . Вычислено %: Cl 24,07.

**$\gamma$ -Тetra- и пентаметилениминопропиловые эфиры  $\alpha$ -алкоксидифенилуксусных кислот.** Смесь 0,04 моля  $\alpha$ -алкоксидифенилуксусной кислоты, 30 мл абс. изопропанола и (0,04 моля) тетра- или пентаметилениминопропилхлорида кипятят 18—20 час., отгоняют изопропанол, прибавляют 30 мл воды, подщелачивают раствором карбоната калия и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над сульфатом натрия, отгоняют эфир, остаток перегоняют в вакууме (табл. 1,2).

### ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ՔԱՅԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԱՍԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXI.  $\alpha$ -ԱԿՕՔՍԻԿԻՆԵՆԻՔԱՑԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՏԵՏՐԱ- ԵՎ ՊԵՏԱՄԵՐՔԻՆԵ- ԻՄԻՆԱՊՐՈՊԻԼԱՑԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Հ. Լ. ՄԵԶՈՅԱՆ, Է. Ռ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ և Օ. Ե. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Առաջնորդում կատարված աշխատանքների տվյալների համաձայն  $\alpha$ -ակ-  
օքսիդիֆենիլքացախաթթուաների դիէթիլամինապրոպիլէսթերների հիդրոլի-  
րիդները նույն թթուաների դիէթիլամինաէթիլային էսթերների հիդրոլիզի-  
րի համեմատությամբ ունեն ավելի բարձր նիկոտինախտիկ ակտիվություն:

Նկատի ունենալով այս հանգամանքը և նպատակ ունենալով ստուգել մո-  
լեկուլի ամինային մասում ավելի կոշտ կոնֆորմացիայի առկայության նշա-

նակութիւնը խոլինալիտիկ հատկութիւններէ տեսակետից, սինթեզված են  $\alpha$ -ալկօքսիդիֆենիլքացախաթթոններէ տետրա- և պենտամեթիլենիմինալոպիլային էսթերներ համապատասխան թթուներէ և ամինապրօպիլըրիդներէ փոխազդամբ:

Նախնական ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրութիւններէ տվյալներով այս դեպքում նիկոտինալիտիկ ակտիվութիւն աննշան փոփոխութիւնը զուգընթաց խիստ նվազում է մուսկարինալիտիկ ակտիվութիւնը:

## STUDIES IN THE FIELD OF SUBSTITUTED ACETIC ACID DERIVATIVES

### XXXI. TETRA- AND PENTAMETHYLENEIMINOPROPYL $\alpha$ -ALKOXYDIPHENYLACETATES

IH. L. MNJOYAN, E. R. BAGHDASSARIAN and O. Ye. GASPARIAN

Since the hydrochlorides of diethylaminopropyl  $\alpha$ -alkoxydiphenylacetates exhibit higher nicotinolytic activity as compared with those of diethylaminoethyl esters of the same acids, tetra- and pentamethyleneiminopropyl  $\alpha$ -alkoxydiphenylacetates have been synthesised.

According to preliminary pharmacological tests significant decrease in muscarinolytic activity is detected along with minute changes in nicotinolytic activity.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Լ. Մնջոյան, Յ. Ք. Բաղդասարյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 19, 716 (1966).
2. Օ. Լ. Մնջոյան, Յ. Ք. Բաղդասարյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 23, 617 (1970).

УДК 547.1+547.3152

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О РЕАКЦИЯХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ  
 К 1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНУ-1,3 и 4-МЕТИЛПЕНТАДИЕНУ-1,3

А. А. ГЕВОРКЯН, А. А. МАНУКЯН, П. И. КАЗАРЯН,  
 С. М. КОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 III 1973

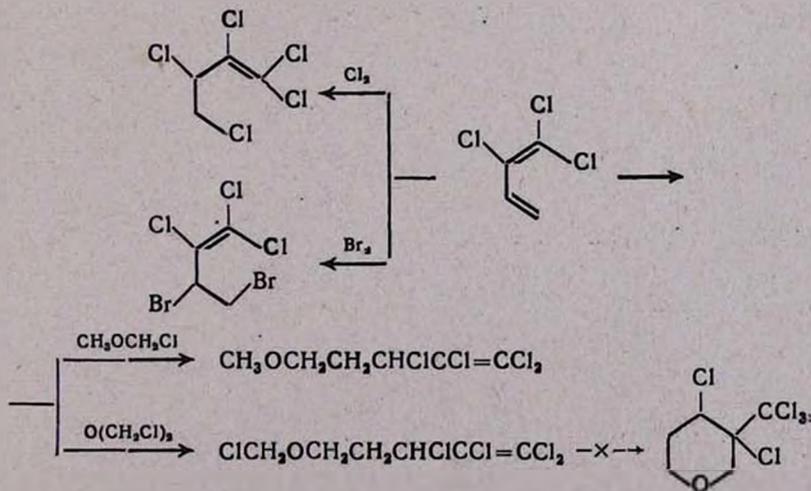
В реакциях присоединения 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3 и 4-метилпентадиен-1,3 реагируют только по одной из кратных связей.

Библ. ссылок 6.

Недавно нами было показано, что 1-бром-2-винилацетилен, в отличие от винилацетилена и его алкилзамещенных производных, присоединяет  $\alpha$ -галогенэфиры по С=С-связи [1].

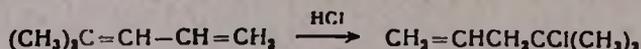
Частичное изменение места атаки замечено было ранее также с изопропенилацетиленом [2]. Поведение 1-галоген-2-винилацетиленов было объяснено нами уменьшением нуклеофильной активности тройной связи под влиянием заместителя.

В настоящем сообщении установлено, что аналогично 1-галоген-2-винилацетиленам реагирует и 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3, в котором атомы галогена также пассивируют одну из кратных связей. Как с хлором, так и с бромом и  $\alpha$ -хлорэфирами образуются только аддукты по незамещенной двойной связи. Именно этим, возможно, объясняется тот факт, что 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3, в отличие от других диенов [3], при реакции с бис-хлорметилловым эфиром не образует производного тетрахлорбутадиена—получается 1:1 аддукт с трихлорвинильной группой.



Строение полученных аддуктов следует из сравнения их ИК спектров, содержащих интенсивное поглощение в области 1589—1598  $\text{см}^{-1}$ , соответствующее двойной связи трихлорэтилена [4]. Альтернативные типы кратных связей, могущие образоваться при ином порядке присоединения реагентов к 1,1,2-трихлорбутадиему-1,3, должны были проявиться при 1658 [5] и 1634  $\text{см}^{-1}$ , соответственно.

Нами далее было показано, что 4-метилпентадиен-1,3 реагирует с хлористым водородом только по замещенной кратной связи. Здесь «нарушение» правила сопряжения, как и в случае изопропенилацетилена, происходит уже вследствие активирования одной из кратных связей.



### Экспериментальная часть

Индивидуальность и идентичность синтезированных соединений с известными образцами проверена при помощи ГЖХ на приборе УХ-2 с пламенно-ионизационным детектором с набивными колонками (7—10% ПЭГ-1500 на хроматоне, 1—3% трицианэтоксипропана на целите-545) при 75, 115, 150 и 170°. Скорость газа-носителя (азот) 40—60  $\text{мл/мин}$ .

**1,1,2-Трихлор-3,4-дибромбутен-1.** К 15,7 г (0,1 моля) 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 в 35  $\text{мл}$   $\text{CCl}_4$  при охлаждении ледяной водой в течение 3 час. по каплям прибавлено 16 г (0,1 моля) брома в 15  $\text{мл}$   $\text{CCl}_4$ . Затем реакционная смесь промыта водой, высушена. Получено 23 г (72,4%) дибромида с т. кип. 97—98°/5  $\text{мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,5889;  $d_4^{20}$  2,0657. Найдено %: С 14,97; Н 1,05; галоген 83,20.  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_2\text{Cl}_3$ . Вычислено %: С 15,12; Н 0,98; галоген 83,93.  $\nu_{\text{CCl}-\text{CCl}}$ , 1589  $\text{см}^{-1}$  [4].

**1,1,2,3,4-Пентахлорбутен-1.** Через 6,0 г (0,05 моля) 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и 25  $\text{мл}$   $\text{CCl}_4$  в реакторе с пористым фильтром при 35—40° в течение 5,5 час. пропущен ток сухого хлора. На следующий день смесь промыта водой и высушена. Перегонкой получено 7 г (80,5%) пентахлорида с т. кип. 104—105°/26  $\text{мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,5340;  $d_4^{20}$  1,5730. Найдено %: С 20,85; Н 1,48; Cl 78,50.  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_5$ . Вычислено %: С 21,00; Н 1,31; Cl 77,68.  $\nu_{\text{CCl}-\text{CCl}}$ , 1598  $\text{см}^{-1}$ .

**1,1,2,3-Тетрахлор-5-метоксипентен-1.** К перемешиваемой смеси 8,05 г (0,1 моля) хлорметилового эфира и 2 г хлористого цинка в 5  $\text{мл}$  эфира при 40° по каплям в течение 3 час. прибавлено 7,9 г (0,05 моля) 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3. Смесь оставлена стоять 3 суток, разбавлена водой, экстрагирована эфиром, промыта раствором соды, водой и высушена. Выделено 8,6 г (72,2%) тетрахлорида с т. кип. 82°/5  $\text{мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,4960;  $d_4^{20}$  1,3564. Найдено %: С 30,71; Н 3,23; Cl 60,0.  $\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_4\text{O}$ . Вычислено %: С 30,25; Н 3,36; Cl 59,64.  $\nu_{\text{CCl}-\text{CCl}}$ , 1594  $\text{см}^{-1}$ .

**1,1,2,3-Тетрахлор-5-хлорметоксипентен-1.** К 5,7 г (0,05 моля) бисхлорметилового эфира, 1  $\text{мл}$   $\text{SnCl}_4$  и 10  $\text{мл}$  сухого эфира при 45—50° мед-

ленно прикапано 7,9 г (0,05 моля) 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3. Нагревание продолжали еще 5 час. На следующий день к реакционной смеси прибавлено 1,5 мл пиридина и 10 мл эфира. Через 2 часа смесь отфильтрована от осадка. Перегонкой выделено 8,5 г (62,5%) 3,4,5,5-тетрахлорпентен-4-илхлорметилового эфира с т. кип.  $75-77^{\circ}/2 \text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,5023;  $d_4^{20}$  1,2077. Найдено %: Cl 62,8.  $C_6H_7Cl_5O$ . Вычислено %: Cl 65,13.

Смешение капли образца с диэтиламиноом приводит к немедленному выпадению осадка, указывающего на наличие активного атома хлора.  $\nu_{CCl-CCl}$ , 1596  $cm^{-1}$ .

**4-Хлор-4-метилпентен-1.** Смесь 4,1 г (0,05 моля) 4-метилпентадиена-1,3 и 8 мл 36% HCl встряхивалась 30 мин. и была оставлена на 3 часа. Затем органический слой был отделен, промыт водой, высушен и перегнан. Выделено 3,5 г (60,0%) 4-хлор-4-метилпентена-1 с т. кип.  $105^{\circ}/680 \text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,4300;  $d_4^{20}$  0,841.

Строение установлено встречным синтезом из диметилаллилкарбанола (ГЖХ).

В ИК спектре продукта присутствует частота поглощения в области  $3104 \text{ см}^{-1}$ , характерная для  $CH=CH_2$  группировки.

ՄԻ ՔԱՆԻ ՏՎՅԱԼՆԵՐ 1,1,2-ՏՐԻՔԼՈՐԲՈՒՏԱԴԻԵՆ-1,3-Ի ԵՎ  
4-ՄԵԹԻԼՊԵՆՏԱԴԻԵՆ-1,3-Ի ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ա. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Փ. Ի. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ԿՈՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Միացման ռեակցիաներում 1,1,2-տրիքլորբուտադիեն-1,3 և 4-մեթիլպենտադիեն-1,3 տեղակալիչների նշանակալից ազդեցությունը շնորհիվ ռեակցում են միայն մեկ կրկնակի կապի տեղում:

SOME ASPECTS OF ADDITION REACTIONS OF  
1,1,2-TRICHLOROBUTADIENE-1,3 AND 4-METHYLPENDADIENE-1,3.

A. A. GEVORKIAN, A. A. MANUKIAN, P. I. KAZARIAN,  
S. M. KOSIAN and Sh. H. BADANIAN

It has been shown, that the addition of chlorine, bromine and  $\alpha$ -chloroethers to the 1,1,2-trichlorobutadiene-1,3, takes place at the unsubstituted double bond, while hydrogen chloride and chloromethyl ether add at the substituted ethylenic bond in 4-methylbutadiene-1,3.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 25, 851 (1972).
  2. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, С. А. Мелконян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 184 (1964).
  3. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 25, 886 (1972).
  4. А. Berton, Chim. Anal., 38, 207 (1956).
  5. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. Ц. Малхасян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 25, 587 (1972).
- . Cullis, P. Garkler, Bull. Soc. chim. Fr., 1948, 436.

УДК 541.1+547.416.3+547.717

## СИНТЕЗ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ N-(β-ХЛОРЕТИЛ)- И N-(β-ХЛОРПРОПИЛ)ЭТИЛЕНИМИНОВ

М. Г. АВЕТЯН, О. С. ЦАТИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 IV 1973

Показано, что при внутримолекулярной конденсации N-β-хлорэтил-β'-хлоралкиламинов с помощью гликолятов натрия образуются алкилзамещенные в цикле N-(β-хлорэтил)этиленимины. Синтезирован и охарактеризован ряд алкилзамещенных N-(β-хлорэтил)- и N-(β-хлорпропил)этилениминов.

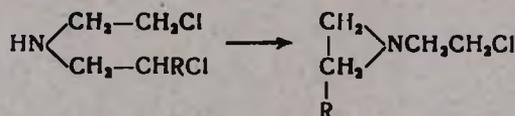
Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

Одним из возможных направлений синтеза потенциальных противоопухолевых веществ является получение соединений, содержащих одновременно две различные цитотоксические группировки—β-хлорэтиламинную и этилениминовую.

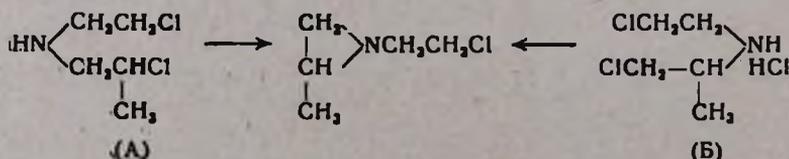
Ранее нами был описан способ получения N-(β-хлорэтил)этиленимины, представляющего собой простейшую комбинацию этих двух группировок [1]. В настоящей работе аналогично синтезированы алкилзамещенные N-(β-хлорэтил)- и N-(β-хлорпропил)этиленимины.

Известно, что замыкание этилениминового цикла по реакции Габриэля протекает через промежуточное образование этилениминовых ионов путем внутримолекулярного нуклеофильного замещения.

Наши исследования показали, что в случае несимметричных ди-(β-хлоралкил)аминов, например, N-(β-хлорэтил-β'-хлоралкил)аминов, циклизация происходит только за счет β'-хлоралкильной группы с образованием C-алкилзамещенных этилениминов.



Строение полученных продуктов было установлено получением N-β-хлорэтилметилэтиленимины из двух изомерных соединений А и Б.



При внутримолекулярной конденсации  $\beta$ -хлорпропил- $\beta'$ -хлоралкиламинов из двух возможных этилениминов всегда образуется один, наиболее С-алкилированный в цикле этиленимин. Как и следовало ожидать, внесение фенольного радикала не влияет на направление реакции: из  $N$ - $\beta$ -хлорэтил- $\beta'\beta'$ -хлорфенилэтиламина получается  $N$ -( $\beta$ -хлорэтил)фенилэтиленимин.

Наблюдаемое направление циклизации объясняется, по-видимому, большой термодинамической стабильностью замещенного этиленимина или его соли по сравнению с незамещенным изомером.

Альтернативное объяснение заключается в увеличении подвижности атомов хлора под влиянием алкильных групп, способствующем внутримолекулярному замещению, протекающему, по всей вероятности, по карбкатионному механизму.

Небезынтересно заметить, что такое направление реакции циклизации совпадает с известным правилом Зайцева, поскольку трехчленные циклы формально имеют свойства двойной связи.

Все полученные алкилзамещенные  $N$ -( $\beta$ -хлорэтил)- и  $N$ -( $\beta$ -хлорпропил)этиленимины представляют собой прозрачные, бесцветные, устойчивые жидкости со специфическим запахом. В противоположность незамещенным  $N$ -( $\beta$ -палогенэтил)этилениминам С-алкилзамещенные  $N$ -( $\beta$ -хлорэтил)этиленимины не способны к самопроизвольной полимеризации и не растворимы в воде.

### Экспериментальная часть

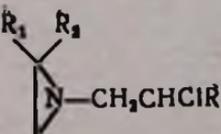
*N*-( $\beta$ -Хлорэтил)метилэтиленимин. Смесь 19,2 г (0,1 моля) гидрохлорида  $N$ - $\beta$ -хлорэтил- $\beta'$ -хлорпропиламина [2] и этиленгликолята натрия, приготовленного из 6,9 г (0,3 г-ат) металлического натрия и 100 г этиленгликля, нагревалась при 90—110°/10—20 мм и перегон собрался в приемник, охлаждаемый до—15°. Получено 8,9 г (74,3%)  $N$ -( $\beta$ -хлорэтил)-метилэтиленимина с т. кип. 35°/10 мм;  $n_D^{20}$  1,4420;  $d_4^{20}$  0,9947; оксалат, т. пл. 123°. Аналогично получены  $N$ -( $\beta$ -хлорэтил)этилэтиленимин,  $N$ -( $\beta$ -хлорэтил)-2,2-диметилэтиленимин и  $N$ -( $\beta$ -хлорпропил)метилэтиленимин; остальные хлоралкилзамещенные этиленимины— $N$ -( $\beta$ -хлорэтил)пропилэтиленимин, -бутилэтиленимин, -изобутилэтиленимин, -2,2-диэтилэтиленимин,  $N$ -( $\beta$ -хлорпропил)этилэтиленимин, -пропилэтиленимин, -бутилэтиленимин, -изобутилэтиленимин и -2,2-диэтилэтиленимин, были получены из соответствующих ди( $\beta$ -хлоралкил)аминов [2] с применением в качестве щелочного агента диэтиленгликолята натрия.

Данные элементного анализа и некоторые физико-химические константы синтезированных этилениминов приведены в таблице.

*N*-( $\beta$ -Хлорэтил)фенилэтиленимин. К 12,7 г (0,05 моля) гидрохлорида  $N$ - $\beta$ -хлорэтил- $\beta'\beta'$ -хлорфенилэтиламина в 50 мл метилового спирта при комнатной температуре и перемешивании прикапан раствор 5,6 г (0,1 моля) едкого кали в 25 мл метилового спирта. Реакционная смесь нагревалась при 60—65° 4 часа и отфильтровывалась. Перегонкой

R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
H	H	CH <sub>3</sub>	74,3	35/10	1,4420
H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84,9	48/15	1,4459
H	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	84,4	67/15	1,4490
H	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	66,8	84/11	1,4500
H	H	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	73,6	75/13	1,4480
H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73,4	115/4	1,5390
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	77,8	46/20	1,4552
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77,5	61/13	1,4561
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	86,0	55/28	1,4385
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84,9	58/17	1,4410
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	81,7	67/11	1,4430
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	71,2	80/10	1,4430
CH <sub>3</sub>	H	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	65,4	65—67/11	1,4439
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62,6	62/12	1,4440

Таблица



$d_4^{20}$	Молекулярная формула	А н а л и з, %				Т. пл. оксалата, °С
		найдено		вычислено		
		N	Cl	N	Cl	
0,9947	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCl}$	11,86	29,70	11,70	29,64	123
0,9924	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NCl}$	10,57	26,64	10,49	26,54	133—134
0,9854	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NCl}$	10,02	24,03	9,49	24,02	101—103
0,9616	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$	8,75	21,43	8,66	21,93	130
0,9348	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$	8,68	21,38	8,66	21,93	142
1,1021	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NCl}$	7,67	19,60	7,71	19,52	140
1,0018	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NCl}$	10,51	26,48	10,49	26,54	138—140
0,9510	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$	8,65	21,31	8,66	21,93	150
0,9575	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NCl}$	10,19	26,80	10,49	26,54	98
0,9517	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NCl}$	9,62	25,11	9,49	24,02	128
0,9299	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$	8,74	21,58	8,66	21,93	105
0,9325	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$	8,01	20,32	7,97	20,18	110
0,9270	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NCl}$	8,09	20,51	7,97	20,18	133
0,9284	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NCl}$	7,84	20,18	7,97	20,18	128

фильтрата получено 13,3 г (73,4%) N-(β-хлорэтил)фенилэтиленимины с т. кип. 115°/4 мм;  $n_D^{20}$  1,5390;  $d_4^{20}$  1,1021; оксалат, т. пл. 140°.

*N-β-Оксиэтил-β'-оксиизопропиламин.* К 30,5 г (0,5 моля) этанол-амина прикапано 9,4 г (0,1 моля) α-хлорпропанола [3]. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре 4 часа, нейтрализовалось 4 г (0,1 моля) едкого натра в 50 мл метилового спирта и отфильтровывалась. Перегонкой фильтрата получено 6 г (63,4%) N-β-оксиэтил-β'-оксиизопропиламина, т. кип. 110°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4600;  $d_4^{20}$  1,0397;  $M_{RD}$  31,39, вычислено 31,86. Найдено %: N 11,64.  $C_5H_{13}NO_2$ . Вычислено %: N 11,74.

*Гидрохлорид N-β-хлорэтил-β'-хлоризопропиламина.* К смеси 11,9 г (0,1 моля) гидрохлорида N-β-оксиэтил-β'-оксиизопропиламина и 50 мл петролейного эфира при перемешивании в течение 1 часа прикапано 35,7 г (0,3 моля) раствора хлористого тионила в 100 мл петролейного эфира. Реакционная смесь нагревалась при 45—50° 3—4 часа. Избыток хлористого тионила и растворитель отгонялись в вакууме. Оставшиеся кристаллы были отфильтрованы и перекристаллизованы из ацетона. Получено 14,5 г (75,6%) гидрохлорида N-β-хлорэтил-β'-хлоризопропиламина с т. пл. 190°. Найдено %: N 7,38; Cl 18,35.  $C_8H_{12}NCl_3$ . Вычислено %: N 7,24; Cl 18,42.

*Циклизация N-β-хлорэтил-β'-хлоризопропиламина.* Аналогично циклизации N-β-хлорэтил-β'-хлорпропиламина из 19,2 г (0,1 моля) гидрохлорида N-β-хлорэтил-β'-хлоризопропиламина и этиленгликолята натрия, приготовленного растворением 6,9 г (0,3 г-ат) металлического натрия в этиленгликоле, получено 8,4 г (70,4%) N-(β-хлорэтил)метилэтиленимины, т. кип. 35°/10 мм;  $n_D^{20}$  1,4421;  $d_4^{20}$  0,9945; оксалат, т. пл. 123°.

Идентичность обоих образцов N-(β-хлорэтил)метилэтиленимины доказана сравнением их физико-химических свойств, оксалатов и методом ТСХ,  $R_f=0,6$  (окись алюминия II степени чистоты, растворитель—бензол-эфир, 3:1).

ԱԿԻԼՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱՄ N-(β-ՔԼՈՐԷԹԻԼ)- ԵՎ N-(β-ՔԼՈՐ-  
ՊՐՈՊԻԼ)ԷԹԻԼԵՆԻՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Մ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ, Օ. Ս. ՄԱՏԻՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Դի(β-քլորակիլ)ամիններից նատրիումի էթիլենգլիկոլատով կամ դիէթիլենգլիկոլատով ներմուկեկուլային կոնդենսամաք քլորաջրածնի տարրեր պոկելով սինթեզված են N-(β-քլորէթիլ)էթիլենիմինի ալկիլածանցյալները:

Ապացուցված է, որ ներմուկեկուլային կոնդենսման ժամանակ ռեակցիան ընթանում է օդակում տեղակալված N-(β-քլորէթիլ)էթիլենիմինների առաջացման տողովյալմաք, իսկ N-(β-քլորպրոպիլ-β'-քլորակիլ)ամինների դեպքում ստացվում են օդակում ալկիլ ծանր ռադիկալով տեղակալված N-(β-քլորպրոպիլ)էթիլենիմինները:

THE SYNTHESIS OF ALKYL SUBSTITUTED N-( $\beta$ -CHLOROETHYL)-  
AND N-( $\beta$ -CHLOROPROPYL)ETHYLENEIMINES

[M. H. AVETIAN, O. S. TSATINIAN and S. G. MATSOYAN

N-( $\beta$ -Chloroethyl)- and N-( $\beta$ -chloropropyl)ethyleneimines have been synthesized (1) by intramolecular condensation of di-( $\beta$ -chloroalkyl)amines with elimination of hydrogen chloride.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Аветян, С. Г. Мацюян, Авт. свид. № 201414, Бюлл. изобр. № 18 (1967); М. Г. Аветян, С. Г. Мацюян, Авт. свид. № 237902, Бюлл. изобр., № 9 (1969).
2. М. Г. Аветян, О. С. Цатинян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 27, 31 (1974).
3. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ЖОХ, 29, 2973 (1959).

СИНТЕЗ 2,2-ДИМЕТИЛ- и 2-МЕТИЛ-2-ЭТИЛ-5-ФОРМИЛТЕТРА-  
 ГИДРОПИРАН-4-ОНОВ И НЕКОТОРЫХ ИХ АЛЬДИМИНОВ

А. С. НОРАВЯН, Р. Г. МИРЗОЯН, Ш. П. МАМБРЕЯН, А. П. МКРТЧЯН  
 и С. А. ВАРТАНЯН

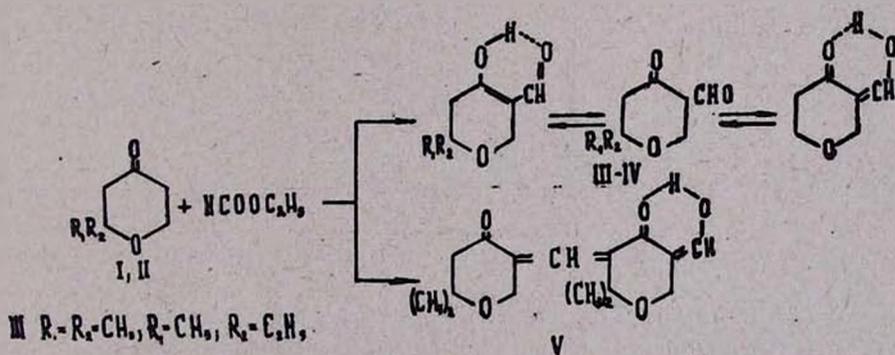
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мянжояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 VI 1973

Описан синтез 2,2-диметил- и 2-метил-2-этил-5-формилтетрагидропиран-4-онов и некоторых их альдиминов.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 3.

Показано, что при формилировании 2,2-диметил- и 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-онов (I, II) в присутствии алкоголята натрия в эфире получают 2,2-диметил- и 2-метил-2-этил-5-формилтетрагидропиран-4-оны (III, IV). В ИК спектре найдены полосы поглощения: 1620 для сопряженной двойной связи, 1720 для C=O и 2720  $см^{-1}$  для альдегидной СН-связи. Для группы ОН характерной частотой является поглощение в области 3500  $см^{-1}$ , которое при разбавлении (с постоянным значением LC) не смещается, что говорит о внутримолекулярном характере водородной связи.



Масс-спектроскопией определены молекулярные веса III, IV, равные соответственно 156, 170.

В ЯМР спектре III наблюдается шестипротонный синглет при 1,2 м. д., соответствующий фрагменту  $CH_3-C-CH_3$ . Спектры показывают, что по соседству с этой группировкой находится метиленовая группа

(двухпротонный синглет 2,23 м. д.). Это исключает нахождение альдегидной группы в положении 3. Два протона при  $C_6$  дают слабо расщепленный дуплет при 4,34 м. д. В области 3,9—4,3 м. д. наблюдается группа мультиплетных сигналов, эквивалентная 0,5 протонам, а при 8,9 м. д.—характерный синглет альдегидного протона, эквивалентный 1 протонной единице. Эти данные и наличие небольшого горба в области 7,2—7,35 м. д., соответствующего 0,5 протонным единицам, подтверждают возможность существования равновесной таутомерии III.

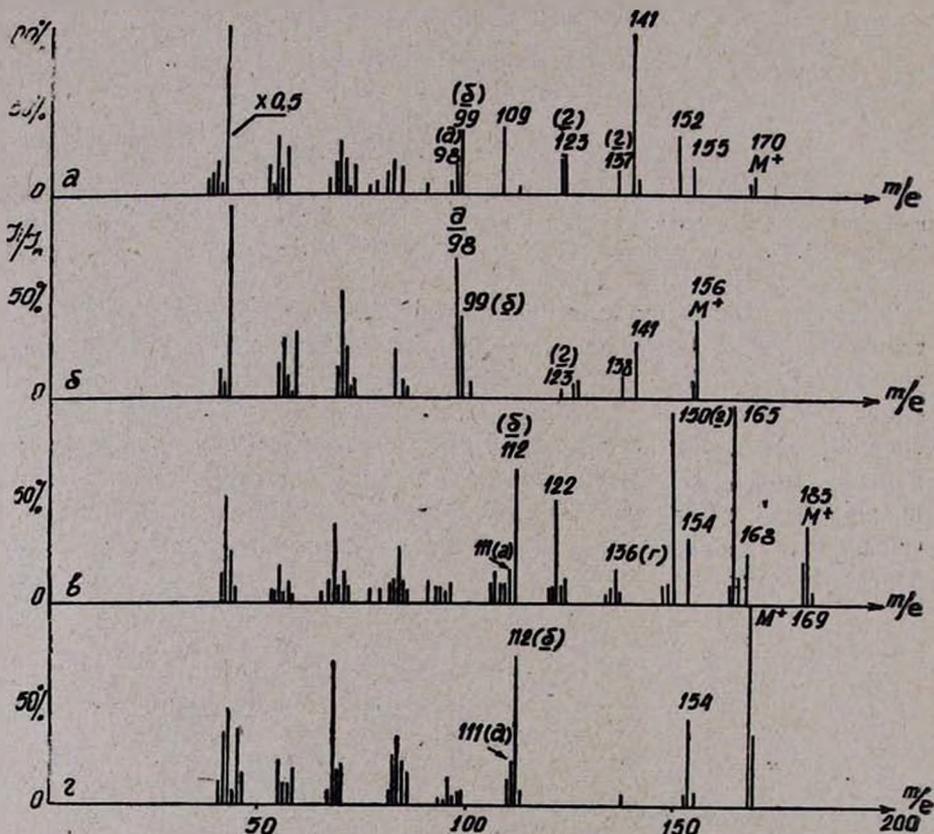
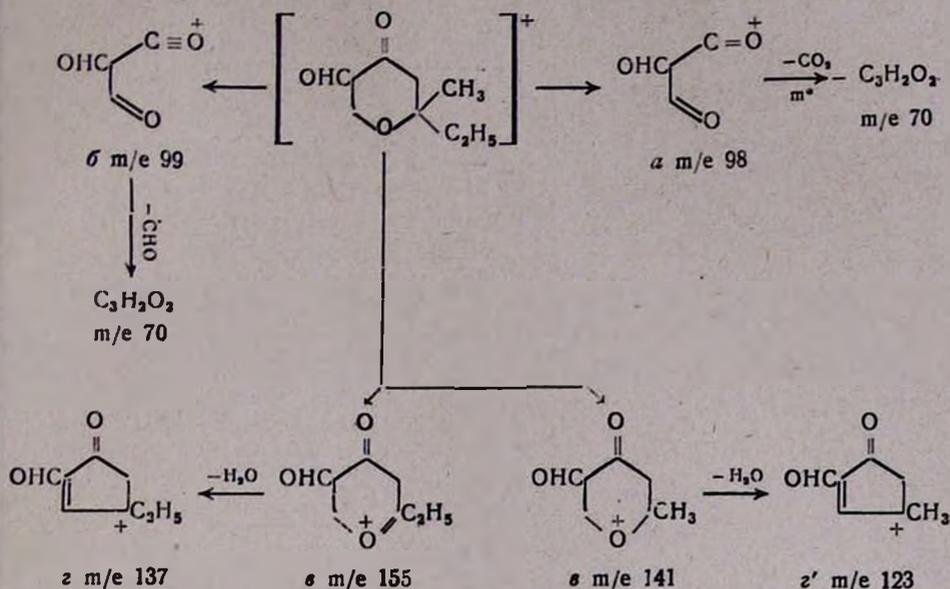


Рис. 1.

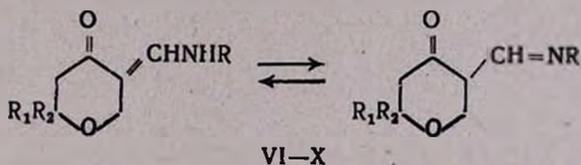
Масс-спектры соединений III, IV (рис.) также показывают наличие альдегидной группы не в 3, а в 5 положении в кольце. Все соединения содержат достаточно интенсивный пик молекулярного иона, распад которого, исходя из основных закономерностей распада циклогексанона и некоторых производных тетрагидропирана [1—3], происходит по схеме:



Массовое число этих пиков при переходе от альдегидов к иминам увеличивается на 13 единиц, указывая на положение 5 альдегидной группы в кольце.

При этой реакции получается также продукт альдольной конденсации V. В ИК спектре найдены полосы поглощения 1620 (сопряж. двойная связь), 1720 (C=O), 2720 и 2820 (альдег. CH связь) и 3200—3600  $\text{cm}^{-1}$  (внутримолек. водородная связь).

При взаимодействии III с первичными аминами и IV с метиламином получают соответствующие продукты VI—X:



VI  $R=R_1=R_2=\text{CH}_3$ ; VII  $R_1=R_2=\text{CH}_3$ ;  $R=\text{C}_4\text{H}_9$ ; VIII  $R_1=R_2=\text{CH}_3$ ;  $R=\text{C}_6\text{H}_5$ ;  
 IX  $R_1=R_2=\text{CH}_3$ ;  $R=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ; X  $R=R_1=\text{CH}_3$ ;  $R_2=\text{C}_2\text{H}_5$ .

Для соединений VI—X найдены полосы поглощения сопряженной двойной связи 1610, 1650 (C=N), 1720 (C=O), 3272—3379  $\text{cm}^{-1}$  (NH). Все попытки гидрирования продуктов VI—X с Pt-катализатором по Адамсу и под давлением и нагреванием с  $\text{LiAlH}_4$  оказались безуспешными. Масс-спектрометрией определены молекулярные веса VI—X, равные соответственно 169, 211, 231, 245, 183.

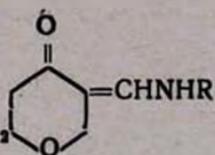
### Экспериментальная часть

2,2-Диметил-5-формилтетрагидропиран-4-он (III). К смеси 0,5 л сухого эфира, 19,2 г (0,15 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она, 14,8 г

R<sub>1</sub>R

Вещество	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. кип., °C/мм т. пл., °C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
VI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	85,6	129—132/2	1,5260
VII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	90,0	48—50	—
VIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	86,6	74--75	—
IX	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	80,3	61—62	—
X	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80,5	130—132/1	1,5512

Таблица



$d_4^{20}$	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
		н а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
		С	Н	Н	С	Н	Н
1,0524	$C_9H_{15}NO_2$	63,64	13,63	8,65	63,95	13,82	8,23
—	$C_{12}H_{21}NO_2$	65,79	10,41	6,69	66,34	10,0	6,63
—	$C_{14}H_{17}NO_2$	77,12	7,66	6,30	77,42	7,83	6,06
—	$C_{15}H_{19}NO_2$	77,74	8,13	6,09	78,0	8,22	5,71
—	$C_{10}H_{17}NO_2$	65,23	9,37	7,48	65,57	9,29	7,65

(0,2 моля) свежелерегнианного над  $P_2O_5$  этилформиата и 4 мл этанола при перемешивании по кусочкам добавляется 3,45 г (0,15 г-ат) металлического натрия. Температура реакции поддерживается не выше  $25^\circ$ . Перемешивание продолжается 6 час. и реакционная смесь оставляется на ночь. Затем прибавляется 4 мл этилового спирта и смесь перемешивается еще 1 час, после чего добавляется 30 мл воды, эфирный слой отделяется и промывается 15 мл воды. Водный раствор подкисляется и экстрагируется эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промываются насыщенным раствором поваренной соли, высушиваются над сульфатом магния и после отгонки эфира перегоняются в вакууме. Получено 11,5 г (51,5%) III с т. кип.  $98-100/8$  мм;  $n_D^{20}$  1,4960;  $d_4^{20}$  1,0768. Найдено %: С 61,60; Н 8,52.  $C_8H_{12}O_3$ . Вычислено %: С 61,51; Н 8,46. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл.  $154-155^\circ$ . Найдено %: N 16,98.  $C_{14}H_{16}N_4O_6$ . Вычислено %: N 16,67. При этой реакции получено 3,5 г продукта альдольной конденсации V с т. кип.  $190-192/5$  мм,  $n_D^{20}$  1,4990. Найдено %: С 62,93; Н 8,10.  $C_{14}H_{21}O_5$ . Вычислено %: С 62,45; Н 7,80. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл.  $173^\circ$ . Найдено %: N 12,11.  $C_{20}H_{25}N_4O_6$ . Вычислено %: N 12,47.

2-Метил-2-этил-5-формилтетрагидропироз-4-он (IV). Аналогично из смеси 0,5 л эфира, 21,32 г (0,15 моля) 2-метил-2-этилтетрагидропироз-4-она, 14,8 г (0,2 моля) этилформиата, 4 мл этанола и 3,45 г (0,15 г-ат) металлического натрия получено 12,6 г (49,5%) IV с т. кип.  $103-104/7$  мм;  $n_D^{20}$  1,5173;  $d_4^{20}$  1,0408. Найдено %: С 63,14; Н 8,06.  $C_9H_{14}O_3$ . Вычислено %: С 63,53; Н 8,23. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл.  $87-88^\circ$ . Найдено %: N 16,19.  $C_{15}H_{18}N_4O_6$ . Вычислено %: N 16,00.

Альдимины 2,2-диметил- и 2-метил-2-этил-5-формилтетрагидропироз-4-оны (VI—X). К одному молю 2,2-диметил- и 2-метил-2-этил-5-оксиметилтетрагидропироз-4-онов постепенно прибавляют 1 моль водного (метиламин) или спиртового раствора 25% амина. Реакция экзотермическая. Для завершения реакции смесь нагревают 2 часа при  $85-90^\circ$ . После отгонки растворителя продукт экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме или перекристаллизовывают из петролейного эфира. Выходы и константы полученных альдиминов VI—X приведены в таблице.

2,2-ԳԻՄԵԹԻԼ- եւ 2-ՄԵԹԻԼ-2-ԷԹԻԼ-5-ՕՔՍԻՄԵԹԻԼԵՆՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆ-  
4-ՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ եւ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄ

Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Բ. Գ. ՄԻՐՁՈՅԱՆ, Շ. Գ. ՄԱՄՐՈՅԱՆ, Հ. Գ. ՄԿՐՏՅԱՆ  
և Ա. Հ. ՎԱՐԳԱՆՅԱՆ

Ստացված են 2,2-դիմեթիլ- և 2-մեթիլ-2-էթիլ-5-օքսիմեթիլէնտետրա-  
հիդրոպիրան-4-օններ և նրանց մի քանի ալդիմինները:

Տետրահիդրոպիրանային օղակում օքսիմեթիլէնային խմբի տեղը որոշ-  
ված է III, IV, VI, X-ի մասս-սպեկտրների տվյալներով:

SYNTHESIS OF 2,2-DIMETHYL- AND 2-METHYL-2-ETHYL-  
-5-HYDROXYMETHYLENETETRAHYDROPIRAN-4-ONES AND  
PREPARATION OF SOME OF THEIR ALDIMINES

A. S. NORAVIAN, R. G. MIRZOYAN, Sh. P. MAMBREYAN,  
H. P. MKRTCHIAN and S. H. VARTANIAN

2,2-Dimethyl- and 2-methyl-2-ethyl-5-hydroxymethylenetetrahydro-  
pyran-4-ones and some of their aldimines have been obtained. The  
mass-spectra of the product have been investigated to determine the po-  
sition of the hydroxymethylene group in the tetrahydropyran heterocycle.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *D. H. Williams, H. Budziklewicz, Z. Pelah, C. Djerassi, Monatsh., 95, 166 (1964).*
2. *J. Seibl, T. Gbremann, Anal. chem., 197, 33 (1963).*
3. *J. I. Stephen, A. M. Duffield, C. Djerassi, J. Org. Chem., 33, 2266 (1968).*

УДК 547.1+547.73+547.3334

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И  
 АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

СII СИНТЕЗ 2,2-ДИАЛКИЛ-4 $\alpha$ ,4,5,7 $\alpha$ -ТЕТРА- И 5,7 $\alpha$ -ДИГИДРО-  
 -5,7 $\alpha$ -ЭПИТИОИЗОИНДОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ

К. Ц. ТАГМАЗЯН, Р. С. МКРТЧЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VII 1973

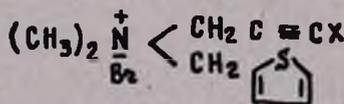
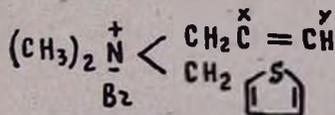
Установлена возможность внутримолекулярной циклизации бромаллилатов и пропаргилатов диметилтениламинов с образованием солей 2,2-диметил-4 $\alpha$ ,4,5,7 $\alpha$ -тетра- и 5,7 $\alpha$ -дигидро-5,7 $\alpha$ -эпителиоизоиндолиния, соответственно.

Табл. 2, библиографические ссылки 7.

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с фурфурильной группой аллильную или пропаргильную, циклизуются при нагревании их водных растворов с образованием 4 $\alpha$ ,4,5,7 $\alpha$ -тетра- и 5,7 $\alpha$ -дигидро-5,7 $\alpha$ -эпителиоизоиндолиниевых солей [1,2]. Причем соли с аллильной группой имеют скорость циклизации значительно выше, чем соли с пропаргильной. Согласно литературным данным, тиофен не вступает в диеновую конденсацию ни в качестве диена, ни в качестве диенофила [3,4,5]. Алкил- и фенилзамещенные тиофены [6,7] вступают в эту реакцию с трудом.

Можно было надеяться, что благоприятное влияние аммониевого комплекса [2] в сочетании с внутримолекулярностью приведут к положительным результатам и для тиенильной группы.

Настоящая работа посвящена изучению возможности циклизации солей I—V (табл. 1, схема 1).



I — III

I, x = y = H;

II, x = CH<sub>3</sub>, y = H;

III, x = H, y = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;

IV, V

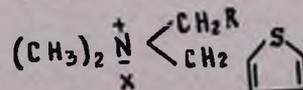
IV, x = H;

V, x = CH<sub>3</sub>.



Таблица 1

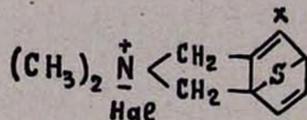
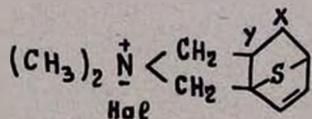
## Четвертичные соли аммония I—V



Соединения	R	X	R <sub>f</sub>	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено %			ИК спектр, см <sup>-1</sup>		
						N	Hal	S	N	Hal	S	тиофен	—C=C—	—C≡C—
I	CH=CH <sub>2</sub>	Br	0,721	132—133	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> BrNS	5,42	30,10	12,10	5,34	30,53	12,21	1478, 1526, 1562	940, 990, 1640, 1070,	—
II	C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	Cl	0,244	175—176	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClNS	6,20	11,21	13,75	6,05	11,01	13,86	1450, 1528, 1560	980, 1640, 3090	—
III	CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Br	0,255	162—163	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> BrNS	4,38	23,60	9,47	4,14	23,66	9,46	1410, 1460, 1530, 3120	1640, 3015	—
IV	C≡CH	Br	0,700	145—146	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> BrNS	5,59	31,0	12,17	5,38	30,76	12,30	1468, 3150	—	2127, 3370
V	C≡CCH <sub>3</sub>	Br	0,656	149—150	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> BrNS	5,52	28,92	11,52	5,66	29,2	11,68	1445, 1480, 1530, 3100	—	2250

Таблица 2

Продукты циклизации четвертичных аммониевых солей I—V в тетра- и ди-5,7а-гидро-5,7а-эпитионзондолиниевые соли Ia—IIIa; IVa, Va



Соединение	Продол. нагревания, час	Продукты циклизации	X	Y	Выход, %	R <sub>f</sub>	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см <sup>-1</sup>
									N	Hal	S	N	Hal	S	
I	80	Ia	H	H	90	0,625	185—186	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> BrNS	5,60	30,90	12,02	5,34	30,53	12,21	1640, 3010
II	100	IIa	H	CH <sub>3</sub>	85	0,580	*	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClNS	5,96	11,10	14,25	6,05	11,01	13,86	1645, 3010
III	100	IIIa	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	90	0,555	*	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> BrNS	4,56	23,78	9,52	4,14	23,66	9,46	1650, 3015
IV	120	IVa	H	—	85	0,590	321—322	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> BrNS	5,45	30,61	12,06	5,38	30,76	12,30	1650, 3015
V	150	Va	CH <sub>3</sub>	—	85	0,680	>350	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> BrNS	5,41	28,90	11,47	5,66	29,20	11,68	1645, 3010

\* Гигроскопично.

\*\* Не плавясь, обугливается.

### Дегидратация солей Ia, IIIa в соответствующие соли 2,2-диметилизоиндолиния

Раствор солей Ia и IIIa в уксусной кислоте, содержащий 3% раствор бромистого водорода, нагревался в колбе с обратным холодильником 6 час. при 60°. Затем растворитель удалялся, остаток тщательно промывался эфиром и сушился. Состав и строение продуктов дегидратации подтверждены элементным анализом и отсутствием депрессии т. пл. в смеси с известными образцами [2].

#### ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CII. 2,2-ԴԻԱԿԻԼ-4 $\alpha$ ,4,5,7 $\alpha$ -ՏԵՏՐԱ- ԵՎ 5,7 $\alpha$ -ԴԻԻԶԻԴՐՈ-5,7 $\alpha$ -  
ԷՊԻԹԻՈԻՏՈԻՆԴՈԼԻՆԻՍՄԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Կ. Մ. ԲԱԶՄԱԶՅԱՆ, Ռ. Ս. ՄԿՐՏՅՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ներկա աշխատանքը նվիրված է թիենիլային խմբի հետ մեկտեղ ալիլային կամ պրոպարգիլային տիպի խմբեր պարունակող ամոնիումական աղերի ներմուծվողային ցիկլացմանը: Ցույց է տրված, որ I—V աղերի դիմեթիլֆորմամիդային լուծույթների տաքացումը (140°) հանգեցնում է 2,2-դիմեթիլդի- և տետրահիդրո-5,7 $\alpha$ -էպիթիոիզոինդոլինիումական աղերի առաջացման (Ia—Va) (աղ. 2): Հաստատված է, որ ալիլային տիպի խումբ պարունակող ամոնիումական աղերի (I—III) ցիկլացման արագությունը գերազանցում է պրոպարգիլային խումբ պարունակող աղերի (IV, V) ցիկլացման արագությունը: Պարզվել է, որ ալիլային կամ պրոպարգիլային խմբավորումների  $\beta$ , $\gamma$ -դիրքում էլեկտրոնսդրոնոր խմբի առկայությունը նվազեցնում է ցիկլացման արագությունը:

### STUDIES IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CII. SYNTHESIS 2,2-DIALCYL-4 $\alpha$ ,4,5,7 $\alpha$ -TETRA- AND  
5,7 $\alpha$ -DIHYDRO-5,7 $\alpha$ -EPITIOISOINDOLINIC SALTS

K. TAHMAZIAN, P. S. MKRTCHIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that brom-allylates and brom-propargilates of diethyl(methylen tlenyl)amines, undergo intramolecular thermic cyclization and production 2,2-dialcyl 4 $\alpha$ ,4,5,7 $\alpha$ -tetra- and 5,7 $\alpha$ -dihydro-5—7 $\alpha$ -epiteolsindollic salts.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Р. С. Мкртчян, ДАН АН Арм. ССР, 55, 4, 224 (1972).
2. К. Ц. Тагмазян, Р. С. Мкртчян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ (в печати).
3. O. Diels, Ber., 69A, 195 (1936).
4. R. Delaby, Bull. Soc. Chem. France, 1937, 765.
5. V. Schotmaker, L. Pouling, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1769 (1939).
6. R. Gaertner, R. G. Tonkyn, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5872 (1951).
7. Ch. Dufraisse, D. Daniel, Bull. Soc. Chem. France, 1937, 2068.

РАСЩЕПЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ФОСФОНИЕВЫХ  
 СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ  $\alpha,\beta$ - ИЛИ  
 $\beta,\gamma$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ГРУППЫ

М. Ж. ОВАКИМЯН, Р. А. ХАЧАТРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

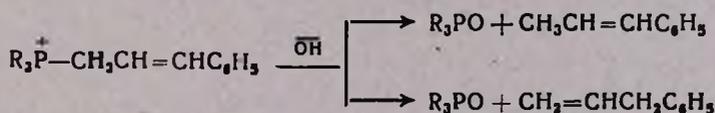
Поступило 19 X 1973

Трифенил- и трибутилфосфониевые соли с циннамильной группой при парафиновом расщеплении образуют наряду с пропенилбензолом аллилбензол. Найдена возможность образования двух типов продуктов парафинового расщепления из четвертичных фосфониевых солей с  $\alpha,\beta$ -непредельной группой.

Библ. ссылок 4.

Ранее нами было найдено, что четвертичные фосфониевые соли, содержащие  $\gamma$ -метилаллильную или  $\gamma,\gamma$ -диметилаллильную группу, расщепляются водной щелочью с образованием алкенов-1 наряду с нормальными продуктами расщепления—алканами-2 [1].

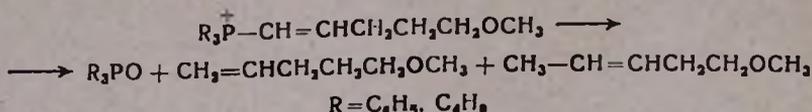
В продолжение этих исследований в настоящей работе изучалось водно-щелочное расщепление бромистых солей трифенил- и трибутилциннамилфосфония. В первом случае было получено 54,3% углеводородной смеси, состоящей, согласно данным ГЖХ, из 23% аллилбензола и 77% пропенилбензола, во втором случае выходы тех же продуктов составили 24,5 и 74,5%, соответственно, общий же выход углеводородной смеси—60,9%. Одновременно была выделена окись соответствующего третичного фосфина с выходами 78 и 83%.



Интересные данные были получены нами и при водно-щелочном расщеплении нескольких трифенил- и трибутилфосфониевых солей с  $\alpha,\beta$ -непредельной группой. Оказалось, что 1-хлор-5-метоксипентен-2 при нагревании с трифенил- и трибутилфосфинами в сухом бензоле реагирует с образованием четвертичных фосфониевых солей, содержащих не  $\beta,\gamma$ -, а  $\alpha,\beta$ -непредельную группу. В ИК спектре наблюдаются частоты, характерные для  $\alpha,\beta$ -двойной связи ( $1620\text{ см}^{-1}$ ), и полностью отсутствуют поглощения, присущие  $\beta,\gamma$ -непредельной группировке.

Расщепление указанных солей под действием водной щелочи, по аналогии с солями, содержащими  $\beta,\gamma$ -непредельную группу, привело к образованию двух изомерных бесфосфорных продуктов реакции с той

лишь разницей, что в этом случае преобладает изомер с незамещенной винильной группой.



Химизм образования двух изомерных бесфосфорных продуктов реакции из четвертичных фосфониевых солей с  $\alpha, \beta$ -непредельной связью вряд ли можно представить себе иначе, чем через промежуточное образование  $\beta, \gamma$ -непредельных солей в результате прототропной изомеризации под действием водной щелочи.

$\alpha, \beta$ -Непредельная фосфониевая соль взамен  $\beta, \gamma$ -непредельной была получена нами и при взаимодействии с трибутилфосфином хлористого метилаллила в бензоле при нагревании. Взаимодействие же с трибутил- и трифенилфосфинами 1-хлор-3-метил-5-метоксипентена-2 привело к смеси  $\alpha, \beta$ - и  $\beta, \gamma$ -непредельных фосфониевых солей, которую нам не удалось перевести в чистый  $\alpha, \beta$ -изомер длительным кипячением в бензоле как в отсутствие, так и в присутствии третичного фосфина.

### Экспериментальная часть

Нужные для синтеза четвертичных фосфониевых солей 1-хлор-5-метоксипентен-2 и 1-хлор-3-метил-5-метоксипентен-2 получены по прописям [2,3], соответственно. Бромистые соли трифенил- и трибутилциннамилфосфония получены по прописи [4].

*Хлористый трифенил-5-метоксипентен-1-илфосфоний.* Смесь 13,1 г (0,05 моля) трифенилфосфина и 6,7 г (0,05 моля) 1-хлор-5-метоксипентена-2 в 15 мл бензола кипятилась на водяной бане до прекращения выпадения осадка. Образовавшийся осадок был отфильтрован, тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 13,1 г (66,1%) хлористого трифенил-5-метоксипентен-1-илфосфония. Найдено %: P 7,23; Cl 9,35.  $C_{24}H_{26}POCl$ . Вычислено %: P 7,56; Cl 8,95. Т. пл. соли 149—150° (из смеси бензол-спирт).

*Хлористый трибутил-5-метоксипентен-1-илфосфоний.* К 9,8 г (0,048 моля) трибутилфосфина в 20 мл эфира при непрерывном токе азота прикапывалось 6,4 г (0,048 моля) 1-хлор-5-метоксипентена-2. Смесь кипятилась на водяной бане до прекращения выпадения кристаллов. Образовавшийся осадок отфильтрован, тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 10,9 г (66,6%) хлористого трибутил-5-метоксипентен-1-илфосфония.

Найдено %: Cl 11,24.  $C_{18}H_{33}POCl$ . Вычислено %: Cl 10,55. ИК спектр:  $\nu_{C-C}$  1635  $cm^{-1}$ .

Последующие опыты по получению солей проводились аналогично.

*Хлористый трибутил-2-метилпропен-1-илфосфоний.* Из 0,8 г (0,004 моля) трибутилфосфина в 5 мл сухого бензола и 0,37 г (0,004 моля) 1-хлор-2-метилпропена-2 получено 0,82 г (70%) хлористого трибутил-2-

метилпропен-1-илфосфония. Найдено %: P 11,05; Cl 12,98.  $C_{15}H_{23}POCl$ . Вычислено %: P 10,63; Cl 12,17. ИК спектр:  $\nu_{C-C}$  1620  $cm^{-1}$ .

*Взаимодействие трифенилфосфина с 1-хлор-3-метил-5-метоксипентеном-2.* Из 13,1 г (0,05 моля) трифенилфосфина и 7,4 г (0,05 моля) 1-хлор-3-метил-5-метоксипентена-2 в 15 мл бензола получено 12,2 г (58%) кристаллического вещества, представляющего собой смесь хлористых солей трифенил-3-метил-5-метоксипентен-1-ил- и трифенил-3-метил-5-метоксипентен-2-илфосфония. Найдено %: P 7,08, Cl 8,23.  $C_{25}H_{28}POCl$ . Вычислено %: P 7,55, Cl 8,64. ИК спектр:  $\nu_{C-C}$  1596, 1630, 1674  $cm^{-1}$ .

*Взаимодействие трибутилфосфина с 1-хлор-3-метил-5-метоксипентеном-2.* Из 4,6 г (0,023 моля) трибутилфосфина и 3,5 г (0,023 моля) 1-хлор-3-метил-5-метоксипентена-2 получено 36, г (73,9%) кристаллического вещества, представляющего собой смесь хлористых солей трибутил-3-метил-5-метоксипентен-1-ил- и трибутил-3-метил-5-метоксипентен-2-илфосфония. Найдено %: P 8,04, Cl 9,35.  $C_{19}H_{40}POCl$ . Вычислено %: P 8,84, Cl 10,13. ИК спектр:  $\nu_{C-C}$  1635, 1660  $cm^{-1}$ .

*Водно-щелочное расщепление бромистого трифенилциннамилфосфония.* Смесь 17,9 г (0,039 моля) соли и 4,4 г (0,078 моля) едкого кали в 13,1 мл воды нагревалась с обратным холодильником при 105° 3—4 часа. По окончании расщепления реакционная смесь тщательно экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт сушился и перегонялся. Получено 2,5 г (54,3%) вещества с т. кип. 62—65°/15 мм, представляющего собой, по данным ГЖХ, смесь 23% аллилбензола и 77% пропенилбензола. Выделено 8,6 г (78,4%) окиси трифенилфосфина с т. пл. 153—154°, не дававшей депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Расщепление в остальных опытах проводилось аналогично.

*Водно-щелочное расщепление бромистого трибутилциннамилфосфония.* Из 14,0 г (0,035 моля) соли и 3,9 г (0,070 моля) едкого кали в 11,7 мл воды получено 2,5 г (60,9%) вещества с т. кип. 160—170°/680 мм, представляющего собой, по данным ГЖХ, смесь 15,5% аллилбензола и 83,5% пропенилбензола. Выделено 6,3 г (82,9%) окиси трибутилфосфина с т. кип. 140—142°/1 мм.

*Водно-щелочное расщепление хлористого трифенил-5-метоксипентен-1-илфосфония.* Из 10,1 г (0,025 моля) соли и 2,8 г (0,05 моля) едкого кали в 8,4 мл воды получено 2 г вещества, представляющего собой, по данным ГЖХ, смесь 7,4% бензола, 75,6% 5-метоксипентена-1 и 17% 5-метоксипентена-2. Выделено 5,8 г (84,0%) окиси трифенилфосфина с т. пл. 151—152°.

*Водно-щелочное расщепление хлористого трибутил-5-метоксипентен-1-илфосфония.* Из 10,3 г (0,03 моля) соли и 3,3 г (0,06 моля) едкого кали в 10 мл воды получено 0,4 г (40%) вещества, представляющего собой, по данным ГЖХ, смесь 93,5% 5-метоксипентена-1 и 6,5% 5-метоксипентена-2. Одновременно из фосфорных продуктов реакции выделено 3,7 г (56,5%) окиси трибутилфосфина с т. кип. 148—150°/3 мм.

$\alpha, \beta$ - ԿԱՄ  $\beta, \gamma$ -ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻ ՇԱՐՔ  
ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԶԵՂՔՈՒՄԸ

Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ցինամիլ խումբ պարունակող տրիֆենիլ- և տրի-  
բուտիլֆոսֆոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքումից պրոպենիլբենզոլի  
հետ մեկտեղ առաջանում է նաև ալիլբենզոլ:

Հաստատված է 5-մեթօքսիպենտեն-1-իլ խումբ պարունակող չորրորդա-  
յին ֆոսֆոնիումային աղերի պարաֆինային ճեղքումից 2 տիպի պրոպուլկտ-  
եների առաջացման հնարավորությունը:

## THE CLEAVAGE OF SOME QUATERNARY PHOSPHONIUM COMPOUNDS, HAVING $\alpha, \beta$ - OR $\beta, \gamma$ -UNSATURATED GROUPS

M. J. HOVAKIMIAN, R. H. KHACHATRIAN and M. H. INJIKIAN

It has been shown that paraffinic cleavage of triphenyl- and tribu-  
tylphosphonium salts with a cinnamyl group produces allylbenzene to-  
gether with propenylbenzene. Quaternary phosphonium salts with a  
5-methoxypenten-1-yl group also produce same type of products as a  
result of two types of paraffinic cleavage.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ք. Ա. Խաչատրյան, Ա. Ա. Սիմոնյան, Մ. Ջ. Օვაքիմյան, Մ. Գ. Ինձիկյան, Արմ. քիմ. թ., 27, 65 (1974).
2. Ա. Ն. Սյուրովիչ, Բ. Ա. Արբուզով, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 427.
3. Ա. Ն. Սյուրովիչ, Ն. Ալտունին, ЖОХ, 28, 1635 (1956).
4. Richard N., McDonald, Tod W. Campbell, J. Org. Chem., 24, 1969—72 (1959).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XLIX. ЗАМЕЩЕННЫЕ 1,4,4a,5,7,8,13b,13c-ОКТАГИДРО-13Н-БЕНЗ(g)-  
 ИНДОЛО(2,3-а)ИНДОЛИЗИНЫ

С. А. ПОГОСЯН, А. Г. ТЕРЗЯН, А. Б. ИСРАЕЛЯН и **Г. Т. ТАТЕВОСЯН**

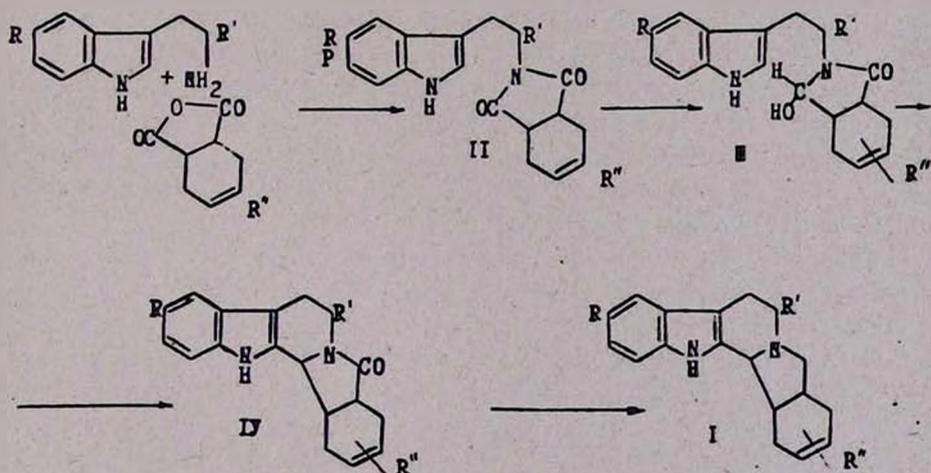
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 I 1974

Описан синтез ряда структурных аналогов нохимбиноядов—замещенных 1,4,4a,5,7,8,13b,13c-октагидро-13Н-бенз(g) индоло(2,3-а)индолизинов.

Табл. 5, библи. ссылок 1.

В предыдущем сообщении [1] был описан синтез пентациклических оснований 13Н-бенз(g) индоло(2,3a)индолизидинового строения. В настоящей работе описывается синтез новых оснований этого ряда I (см. схему), полученных с целью изучения их фармакологических свойств.



Исходными веществами служили, с одной стороны, триптамин, его 5-метоксипроизводное и α-метилтриптамин, а с другой—ангидриды Δ<sup>4</sup>-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты и ее 4-метилпроизводного.

Замещенные N-[β-(индолил-3)этил]имиды Δ<sup>4</sup>-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты и ее 4-метилпроизводного получали сплавлением исходного амина с ангидридом дикислоты при 180—200°. Частичное восстановление N-замещенных имидов II в оксимидины III производилось алю-

могидридом лития. Положение метильной группы в оксимидине III ( $R'' = \text{CH}_3$ ), а также в соединениях IV ( $R'' = \text{CH}_3$ ) и I ( $R'' = \text{CH}_3$ ), нами пока не установлено.

Внутримолекулярная циклизация в пентациклические лактамы IV осуществлялась кипячением этанольных растворов оксимидинов III, содержащих небольшое количество конц. HCl. Строение лактамов подтверждено ИК спектрально и отрицательной цветной реакцией Эрлиха.

Лактамы IV восстанавливались в основания I алюмогидридом лития в эфирно-тетрагидрофурановом растворе.

Цитраты оснований I переданы на фармакологическое изучение, результаты которого будут опубликованы отдельно.

### Экспериментальная часть

*N*-[ $\beta$ -(Индоліл-3)этил]имиды  $\Delta^4$ -циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот (II). Смесь 0,2 моля исходного амина и 0,22 моля ангидрида дикарбоновой кислоты нагревалась в токе азота при 180—200° до прекращения выделения паров воды (~2,5 час.). Охлажденная густая масса темно-коричневого цвета растворялась в эфире, раствор промывался разбавленной соляной кислотой, водой, разбавленной щелочью, снова водой и высушивался над сернистым натрием. После удаления части растворителя выпадали светло-желтые кристаллы. Перекристаллизация производилась из абс. спирта (с углем). Выходы и свойства II приведены в табл. 1.

*N*-[ $\beta$ -(Индоліл-3)этил]-3а,4,7,7а-тетрагидро-1-оксифталимидины (III). К раствору 0,022 моля имида II в 600 мл сухого эфира при равномерном кипении по каплям прибавлялся раствор 0,4 г (0,011 моля) алюмогидрида лития в 100 мл эфира. Смесь кипятилась в течение часа, после чего охлаждалась и разлагалась разбавленной щелочью и водой. Эфирный раствор сливался с осадка и последний промывался эфиром, присоединявшемся к основному раствору. После отгонки части эфира от высушенного раствора выпадали белые кристаллы III, перекристаллизуемые из метанола или эфира (табл. 2).

5-Оксо-1,4,4а,5,7,8,13б,13с-октагидро-13-Н-бенз(г)индоло(2,3-а)индолизины (IV). Раствор 0,02 моля III и 1,6 мл соляной кислоты в 200 мл этанола кипятился с обратным холодильником 24 часа, после чего отгонялась часть растворителя. Из охлажденного раствора выпадали кристаллы, которые отфильтровывались. От фильтра отгонялась часть растворителя; из оставшегося раствора выпадала вторая порция кристаллов светло-розового цвета. Перекристаллизация производилась из спирта. С раствором Эрлиха вещества не окрашиваются (табл. 3).

1,4,4а,5,7,8,13б,13с-Октагидро-13Н-бенз(г)-индоло(2,3-а)индолизины (I). К раствору 0,05 моля алюмогидрида лития в 100 мл эфира при перемешивании по каплям прибавлялся раствор 0,0062 моля IV в 70 мл сухого тетрагидрофурана с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел. После прибавления перемешиваемая смесь кипятилась 12 час. Охлажденная смесь разлагалась разбавленной щелочью и водой, затем

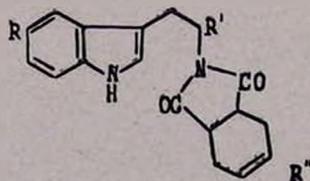
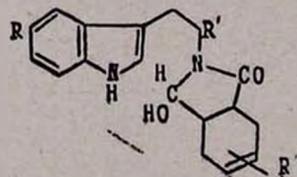


Таблица 1

R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	R <sub>f</sub> *	Анализ, %						ИК спектр, см <sup>-1</sup> (в вазел. масле)		
							найденно			вычислено			C=C	C=O	NH (индол)
							C	H	N	C	H	N			
H	H	H	90	142—143,5	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,62	74,01	6,22	9,55	73,41	6,18	9,51	1620	1685 1765	3335
H	CH <sub>3</sub>	H	88	156—158	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,55	73,68	6,60	9,50	74,00	6,53	9,08	1625	1700 1775	3380
OCH <sub>3</sub>	H	H	86	125,5—126,5	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,52	70,66	6,59	8,28	70,35	6,21	8,63	1632	1698 1770	3295
H	H	CH <sub>3</sub>	94	77—78,5	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,68	73,92	6,58	9,12	74,00	6,53	9,08	1620	1700 1780	3360

\* Окись алюминия II ст. активности, растворитель — хлороформ : ацетон, 9,3 : 0,7; проявитель — пары йода.

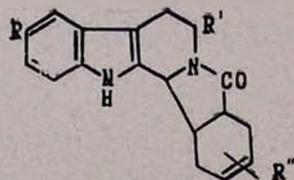
Таблица 2



R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	R <sub>f</sub> *	Анализ, %						ИК спектр, см <sup>-1</sup> (в вазел. масле)			
							найдено			вычислено			C=C	C=O	OH	NH
							C	H	N	C	H	N				
H	H	H	~80	154—155,5	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,33	72,61	6,60	9,51	72,70	6,80	9,45	1570	1640	3220—3225	3290
H	CH <sub>3</sub>	H	72	171—173	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,32	73,42	7,40	9,42	73,51	7,14	6,02	1610	1650	3280—3290	3410
OCH <sub>3</sub>	H	H	90	аморф.	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,31	70,31	7,08	8,90	69,91	6,79	8,58	1590	1680	3220—3340	3320
H	H	CH <sub>3</sub>	87	145,5—147	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,27	73,69	7,42	9,16	73,51	7,14	9,02	1580	1640	3220—3240	3320

\* Окись адюнная II ст. активности, растворитель — хлороформ : ацетон, 8,5 : 1,5; проявитель — пары йода.

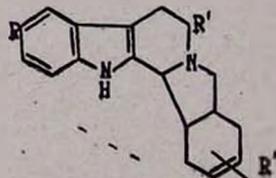
Таблица 3



R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	R <sub>f</sub> *	А н а л и з, %						ИК спектр, см <sup>-1</sup> (в вазелин. масле)		
							най д е н о			в ы ч и с л е н о			C=C	C-O	NH
							C	H	N	C	H	N			
H	H	H	80,5	240—241,5	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	0,8	77,46	6,24	10,40	77,59	6,51	10,06	1615	1585	3270
H	CH <sub>3</sub>	H	86,0	223—225	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	0,64	77,91	7,02	9,71	78,06	6,89	9,59	1590	1675	3365
OCH <sub>3</sub>	H	H	85,0	195—196	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,75	74,02	6,80	9,38	74,00	6,53	9,08	1630	1680	3285
H	H	CH <sub>3</sub>	88,5	211—212,5	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	0,8	78,35	7,03	10,00	78,05	6,89	9,59	1590	1670	3330

\* Окись алюминия II ст. активности, растворитель — хлороформ : ацетон, 9,5 : 1,5; проявитель — пары йода.

Таблица 4



R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	R <sub>f</sub> <sup>*</sup>	А н а л и з, %						ИК спектр в хлороформе, см <sup>-1</sup>	
							н а й д е н о			в ы ч и с л е н о			C=C	NH
							C	H	N	C	H	N		
H	H	H	77	168—170,5	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>	0,6	82,13	7,35	10,29	81,77	7,62	10,60	1665	3480
H	CH <sub>3</sub>	H	81	аморф.	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	0,6	81,68	8,50	10,03	81,97	7,96	10,07	1672	3480
OCH <sub>3</sub>	H	H	89	84—86	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	0,75	77,90	8,07	9,96	77,51	7,53	9,51	1640	3180
H	H	CH <sub>3</sub>	85,7	148—150	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	0,65	82,55	8,08	10,12	81,97	7,96	10,07	1645	3480

\* Окись алюминия II ст. активности, растворитель — хлороформ; ацетон, 8,5: 1,5; проявитель — пары йода.

раствор сливался с осадка, последний с помощью эфира переносился на фильтр и тщательно промывался эфиром. Растворитель отгонялся, остаток растворялся в эфире, эфирный раствор обрабатывался разбавленной соляной кислотой, кислый раствор промывался эфиром, подщелачивался едким кали и вновь обрабатывался эфиром. От эфирного раствора, высушенного над едким кали, отгонялась большая часть растворителя и концентрированный раствор фильтровался через окись алюминия. После удаления части эфира оседали продукты восстановления в виде бесцветных кристаллов или аморфных веществ (табл. 4 и 5).

Таблица 5

R	R'	R''	Ц и т р а т ы							
			т. пл.**, °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					найдено			вычислено		
C	H	N	C	H	N					
H	H	H	168	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	64,02	6,40	5,93	63,14	6,18	6,13
H	CH <sub>3</sub>	H	155—160	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	64,72	6,30	6,25	63,81	6,42	5,95
OCH <sub>3</sub>	H	H	173—176	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	61,90	6,25	6,40	61,71	6,21	5,75
H	H	CH <sub>3</sub>	186—190	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	63,08	7,01	5,71	63,82	6,42	5,95

\*\* Цитраты плавятся с разложением.

ԻՆԴՈՒԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XLIX. Տեղափոխված 1,4,4a,5,7,8,13b,13c-օկտահիդրո-13H-բենզ(g)ինդոլ(2,3-a)ինդոլիններ

Ս. Չ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Ա. Դ. ԹԵՐՉՅԱՆ, Ա. Բ. ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ և **Գ. Տ. ԹԱԵՎՈՍՅԱՆ**

Դեղաբանական ուսումնասիրությունների նպատակով սինթեզվել են՝ 1,4,4a, 5,7,8,13b, 13c-օկտահիդրո-13H-բենզ(g)-ինդոլ(2,3-a)ինդոլինները: Սինթեզված նյութերի ցիտրատների դեղաբանական ուսումնասիրության արդյունքները կհաղորդվեն առանձին:

INDOLE DERIVATIVES

XLIX. SUBSTITUTED 1,4,4a,5,7,8,13b,13c-OCTAHYDRO-13H-BENZ(g)INDOLO-(2,3-a)INDOLIZINES

S. H. POGHOSSIAN, A. G. TERZIAN, A. B. ISRAELIAN and **G. T. TATEVOSSIAN**

Substituted 1,4,4a,5,7,8,13b,13c-Octahydro-13H-benz(g)indolo(2,3-a)-indolizines have been prepared for the purpose of studying their biological properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Погосян, А. Г. Терзян, О. И. Бакунц, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 26, 153 (1973).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XLVII. 2-МЕТИЛ-3-АЛКИЛ-5-АМИНОМЕТИЛИНДОЛЫ

Ж. Г. АКОПЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

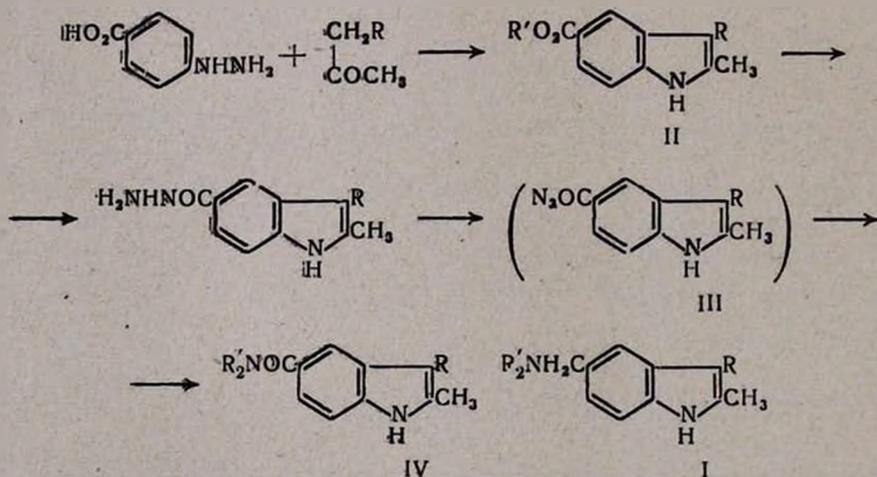
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миндояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VII 1973

Описан синтез ряда 2-метил-3-алкил-5-аминометилиндолов, полученных с целью изучения их фармакологических свойств.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

Ранее [1,2] нами был описан ряд 2-метил-3-алкил-5-аминометилиндолов [1], полученных в качестве потенциальных антиметаболитов серотонина. В продолжение этих работ синтезированы описываемые ниже основания того же ряда. Синтез проводился по следующей схеме:



Экспериментальная часть

2-Метил-3-изоалкил-5-карбэтоксииндолы (II, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Смесь 30,9 г (0,16 моля) солянокислого *p*-карбоксифенилгидразина, 16,4 г (0,16 моля) метилизобутилкетона или 20 г (0,16 моля) метилизоамилкетона, 160 мл безводного этанола и 13 мл конц. серной кислоты кипятилась с обрат-

ным холодильником 18 час. после чего отгонялось около 100 мл спирта и остаток, охлажденный до комнатной температуры, смешивался с большим количеством воды. Выделившийся маслообразный слой отделялся, водный экстрагировался эфиром, эфирный экстракт присоединялся к масляному слою, промывался раствором соды, затем водой до нейтральной реакции и высушивался над сернокислым натрием. После удаления большей части эфира твердый продукт осаждался из эфирного раствора петролейным эфиром. Получены: II ( $R=$ изо- $C_3H_7$ ,  $R'=C_2H_5$ ) 19,2 г (48%), т. пл. 108—109°. Найдено %: С 73,16; Н 7,35; N 6,06.  $C_{15}H_{19}NO_2$ . Вычислено %: С 73,46; Н 7,75; N 5,71. II ( $R=$ изо- $C_4H_9$ ,  $R'=C_2H_5$ ) 30 г (67,2%), т. пл. 118—119°. Найдено %: С 74,49; Н 8,10; N 5,14.  $C_{16}H_{21}NO_2$ . Вычислено %: С 74,13; Н 8,10; N 5,40.

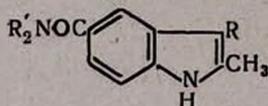
2-Метил-3-изоалкил-5-карбоксииндолы (II,  $R'=H$ ). Смесь 0,03 моля эфира II ( $R=$ изо- $C_3H_7$  или изо- $C_4H_9$ ,  $R'=C_2H_5$ ) и раствора 3,5 г (~0,06 моля) едкого кали в 35 мл влажного метилового спирта кипятится с обратным холодильником 4 часа, после чего прибавлялось 30 мл воды и метиловый спирт отгонялся. Охлажденный щелочной раствор промывался эфиром, кипятился с животным углем и после фильтрования подкислялся соляной кислотой. Выделившаяся кристаллическая кислота отфильтровывалась, промывалась водой и очищалась перекристаллизацией из метанола. Получены: II ( $R=$ изо- $C_3H_7$ ,  $R'=H$ ), выход 55,9%, т. пл. 137—138°. Найдено %: С 71,74; Н 7,30; N 6,17.  $C_{13}H_{16}NO_2$ . Вычислено %: С 71,88; Н 7,37; N 6,45. II ( $R=$ изо- $C_4H_9$ ,  $R'=H$ ), выход 87,5%, т. пл. 190—192°. Найдено %: С 72,94; Н 7,72; N 5,71.  $C_{14}H_{17}NO_2$ . Вычислено %: С 72,72; Н 7,35; N 6,06.

Гидразиды 2-метил-3-изоалкилиндол-5-карбоновых кислот (III). Смесь 0,03 моля эфира II ( $R=$ изо- $C_3H_7$  или изо- $C_4H_9$ ,  $R'=C_2H_5$ ) и 9,5 г 85% гидрата гидразина кипятится с обратным холодильником 6—8 час. После охлаждения кристаллический продукт отсасывался, промывался горячей водой и высушивался на воздухе. Гидразиды очищались многократной промывкой сухим эфиром. Получены: III ( $R=$ изо- $C_3H_7$ ), выход 90,2%, т. пл. 183—185°. Найдено %: С 67,91; Н 7,34; N 18,02.  $C_{13}H_{17}N_3O$ . Вычислено %: С 67,53; Н 7,35; N 18,18. III ( $R=$ изо- $C_4H_9$ ), выход 64,5%, т. пл. 249—250°. Найдено %: С 68,86; Н 8,10; N 17,53.  $C_{14}H_{19}N_3O$ . Вычислено %: С 68,57; Н 7,75; N 17,14.

Диметиламиды 2-метил-3-алкилиндол-5-карбоновых кислот (IV,  $R'=CN_2$ ). К охлаждаемому льдом и перемешиваемому раствору 0,023 моля гидразида III и 30 мл конц. соляной кислоты в 750 мл воды постепенно прибавлялся раствор 2 г азотистокислого натрия в 25 мл воды. Суспензия образовавшегося азиды перемешивалась при 0° еще 1,5 часа, после чего экстрагировалась эфиром, эфирный слой отделялся от водного, промывался водой, разбавленным раствором поташа, снова водой и в течение получаса высушивался над безводным сернокислым натрием. К отфильтрованному раствору при перемешивании прибавлялось 175 мл бензольного раствора диметиламина и смесь оставлялась на ночь. На следующий день большая часть растворителей удалялась под уменьшен-

ным давлением, к оставшейся густой массе прибавлялось еще 50 мл бензольного раствора диметиламина и смесь кипятилась с обратным холодильником 1 час. После отгонки большей части бензола выделившийся кристаллический амид отфильтровывался и сушился на воздухе. Вещества очищались пропусканием их эфирных растворов через колонку с окисью алюминия. Выходы и константы полученных амидов указаны в табл. 1.

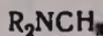
Таблица 1



R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
<i>изо</i> -C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	75,1	122—124	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	73,66	8,57	11,86	73,77	8,19	11,47
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60,8	102—103	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	74,90	9,07	10,65	75,00	8,82	10,29
	R <sub>2</sub> =C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	61,4	127—128	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	76,25	8,76	9,61	76,05	8,45	9,85
	R <sub>2</sub> =C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	56,4	маслообразно	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70,99	7,46	10,20	71,32	7,69	9,79
<i>н</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> *	CH <sub>3</sub>	56,0	маслообразно	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	74,23	8,46	11,19	74,41	8,52	10,85
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	59,8	121—122	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	75,90	8,69	10,09	75,52	9,09	9,79
	R <sub>2</sub> =C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	76,0	124—126	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	76,84	8,44	9,74	76,51	8,72	9,39
	R <sub>2</sub> =C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	70,6	85—86	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72,40	8,22	9,69	72,00	8,00	9,33
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	58,9	маслообразно	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	74,12	8,56	10,89	74,41	8,52	10,85
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92,3	57—58	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	75,70	9,40	10,15	75,52	9,09	9,79
	R <sub>2</sub> =C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	72,0	148—150	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	76,28	9,00	9,17	76,51	8,72	9,39
	R <sub>2</sub> =C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	66,7	76—78	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72,36	8,07	9,22	72,00	8,00	9,33

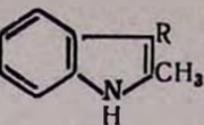
\* Исходным веществом в синтезе амидов IV с R=*н*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, служил описанный ранее [3] гидразид 2-метил-3-*н*-бутилиндол-5-карбоновой кислоты.

**Диэтиламиды 2-метил-3-алкилиндол-5-карбоновых кислот (IV, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).** К эфирному раствору амида кислоты II (R' = H), приготовленному, как описано выше, из 0,023 моля кислоты, прибавлялось 12,5 мл диэтиламина и смесь оставлялась на ночь. На следующий день большая часть эфира удалялась в вакууме водоструйного насоса, к оставшейся густой смеси прибавлялось еще 5 мл диэтиламина и смесь кипятилась с обратным холодильником 1 час. Амиды очищались пропусканием их эфирных растворов через колонку с окисью алюминия.



R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	H C
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	71,0	маслообразно	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub>	78,
"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	79,3	маслообразно	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub>	79,
"	R' <sub>2</sub> =C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	78,9	маслообразно	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub>	80,
"	R' <sub>2</sub> =C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	78,5	105—106	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	74,
<i>н</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	85,7	маслообразно	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	78,
"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86,3	маслообразно	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub>	79,
"	R' <sub>2</sub> =C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	75,7	маслообразно	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub>	79,
"	R' <sub>2</sub> =C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	81,0	108—109	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	75,
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	90,3	маслообразно	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	78,
"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84,2	маслообразно	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub>	79,
"	R' <sub>2</sub> =C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	73,6	73—75	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub>	79,
"	R' <sub>2</sub> =C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	86,6	118—119	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	75,

Таблица 2



Найдено, %			Вычислено, %			Гидрохлорид		
	H	N	C	H	N	т. пл., °С	Cl, %	
							най-дено	вычис-лено
13	9,64	12,27	78,26	9,56	12,17	гигроскопичен		
31	10,38	11,15	79,06	10,07	10,85	гигроскопичен	12,42	12,05
38	10,10	9,98	80,00	9,62	10,37	210—212	11,90	11,58
61	8,48	10,42	75,00	8,82	10,29	175—176	11,55	11,50
33	10,05	11,73	78,68	9,83	11,47	гигроскопичен	12,44	12,65
80	10,59	10,05	79,41	10,29	10,29	гигроскопичен	11,42	11,50
92	10,19	9,76	80,28	9,85	9,85	204—206	10,91	11,07
18	8,72	9,46	75,52	9,09	9,72	117—119	11,08	11,00
66	9,66	11,30	78,68	9,83	11,47	124—126	12,84	12,65
41	10,01	10,42	79,41	10,29	10,29	гигроскопичен	11,43	11,50
69	9,50	9,50	80,28	9,85	9,85	206—208	10,89	11,07
13	8,80	9,96	75,52	9,09	9,72	185—187	10,98	11,00

Так же получались пиперидиды (IV,  $R_2 = C_6H_{10}$ ) и морфолиды (IV,  $R_2 = C_4H_8O$ ) кислот II ( $R' = H$ ) (табл. 1).

*2-Метил-3-алкил-5-аминометиллиндолы (I).* К раствору 1,2 г ( $\sim 0,03$  моля) аллюмогидрида лития в 150 мл эфира при перемешивании небольшими порциями прибавлялось 0,01 моля амида IV, после чего смесь кипятилась с обратным холодильником 18 час. Охлажденная и перемешиваемая смесь разлагалась водой, отфильтровывалась, фильтр промывался эфиром, эфирный раствор обрабатывался разбавленной соляной кислотой и промывался водой, присоединявшейся к кислому раствору. Амин, выделившийся после подщелочения раствора едким натром, растворялся в эфире, эфирный раствор высушивался над едким кали. Сконцентрированные эфирные растворы очищались пропусканием через колонку с окисью алюминия. После удаления эфира амины I получались в виде густых масел или кристаллов (табл. 2).

Гидрохлориды осаждались из эфирных растворов.

### ԻՆՎՈՒԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XLVII. 2-ՄԵԹԻԼ-3-ԱԿԻԼ-5-ԱՄԻՆԱՄԵԹԻԼԻՆՎՈԼՆԵՐ

Ժ. Գ. ՀԱԿՈՒՅԱՆ և Գ. Տ. ԲԱՏԵՎՈՍՅԱՆ

Ներկա աշխատանքը նվիրված է 2-մեթիլ-3-ալկիլ-5-ամինամեթիլինդոլների նոր ածանցյալների սինթեզի նկարագրմանը, որը իրականացվել է պ-կարբորսիֆենիլ հիդրազինը փոխազդելով տարբեր աիպի կետոնների հետ:

### INDOLE DERIVATIVES

XLVII. 3-METHYL-3-ALKYL-5-AMINOMETHYL INDOLES

Zh. G. HAKOPIAN and G. T. TATEVOSSIAN

2-Methyl-3-alkyl-5-aminomethylindoles have been synthesised for the purpose of studying their biological properties.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Терзян, Ж. Г. Акоюн, Г. Т. Татевосян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 71 (1961).
2. А. Г. Терзян, Ж. Г. Акоюн, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 24, 457 (1971).
3. З. В. Есян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 22, 830 (1969).

УДК 547.1+547.3333

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ  $\beta,\gamma$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

## XX. НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИАМФОЛИТОВ

Г. Т. МАРТИРОСЯН и Н. Г. НОНЕЗЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный  
институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 17 VII 1973

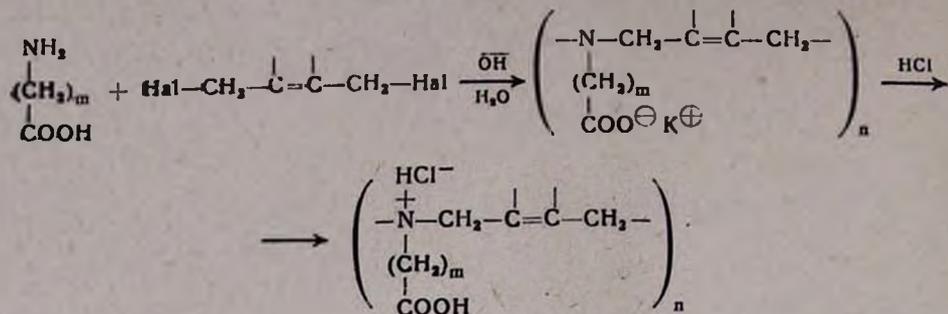
Разработан простой и удобный метод получения растворимых полиамфолитов, содержащих третичную аминогруппу и  $\beta,\gamma$ -кратные связи в главной полимерной цепи и боковую карбоксиалкильную группу, связанную с аминным азотом. Полимеры указанного строения получены поликонденсацией аминокислот (гликокол и  $\beta$ -аланин) с *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенами и -2-алкинами (1,4-дибром- и 1,4-дихлор-2-бутены; 1,4-дибром-2-метил-2-бутен; 1,4-дибром-2-хлор-2-бутен; 1,4-дибром-2,3-дихлор-2-бутен и 1,4-дихлор-2-бутен) в присутствии 10—50% водной щелочи.

Табл. 4, библи. ссылок 3.

Известно, что при взаимодействии аммиака и первичных аминов с  $\alpha,\omega$ -дигалогенидами получают трехмерные нерастворимые полимеры [1]. Сказанное в большой степени относится к 1,4-дигалоген-2-алкенам и алкинам, т. к. в молекулах этих соединений атомы галогена весьма реакционноспособны [2].

Можно полагать, что при использовании в этой реакции в качестве первичных аминов аминокислот удастся частично или полностью избежать образования четвертичных аммониевых солей, что позволит направить реакцию в сторону образования линейных растворимых полиамфолитов.

Для подтверждения этого предположения нами была изучена поликонденсация эквимольной смеси аминокислоты и *транс*-1,4-дигалоген-2-алкена или -2-алкина в присутствии тройного мольвого количества водной щелочи при 20—90°. В качестве аминокислот использованы гликокол и  $\beta$ -аланин, а в качестве *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенов—1,4-дибром- и 1,4-дихлор-2-бутены; 1,4-дибром-2-метил-2-бутен; 1,4-дибром-2-хлор-2-бутен; 1,4-дибром-2,3-дихлор-2-бутен и 1,4-дихлор-2-бутен. Во всех случаях с высокими выходами получены соответствующие линейные полиамфолиты, выделенные нами в виде калиевых солей и гидрохлоридов.



Как натриевые и калиевые соли полиамфолитов, так и гидрохлориды хорошо растворимы в воде, спиртах (метанол и этанол), диметилформамиде. Полиамфолиты—порошки от свето-желтого до сиреневого цвета, не растворимые в эфире, бензоле, хлороформе.

Как видно из таблиц, в отдельных случаях с небольшими выходами получаются трехмерные нерастворимые полимеры. Нами показано, что количество последних значительно увеличивается при осуществлении поликонденсации в присутствии 50% водной щелочи и избытка дигалогенида. Образование сшитого полимера наблюдается и при нагревании водного раствора натриевой или калиевой соли полиамфолита с дигалогенидом диенов.

Величины характеристических вязкостей полученных полимеров указывают на то, что средние молекулярные веса полиамфолитов колеблются в пределах  $3 \cdot 10^3$ — $2 \cdot 10^4$  [3]. Образование сравнительно низкомолекулярных полимеров при этом, по всей вероятности, можно объяснить гидролизом или дегидрогалогенированием концевых аллильных атомов галогена и внутримолекулярным нуклеофильным замещением, приводящим к макроциклическим полимерам.

### Экспериментальная часть

К смеси 0,1 моля аминокислоты и 0,3 моля 10% водного раствора едкого кали при непрерывном перемешивании прикапывают 0,1 моля дигалогенида. Реакционная смесь перемешивается в течение часа, а затем нагревается при 90°. Конец реакции определяется титрованием взятой щелочи. После удаления в вакууме основной части воды фильтрованием отделяется хлористый или бромистый калий. Затем фильтрат отгоняется досуха. Калиевые соли полиаминокислот отделяются экстрагированием остатка метанолом и осаждением эфиром (табл. 1,2).

Для получения хлористоводородных солей полиамфолитов поликонденсация осуществляется в присутствии 50% водного раствора едкого кали. После окончания реакции добавляется 0,2 моля соляной кислоты. Осевшие бромистый и хлористый калий отделяют фильтрованием. Последующим растворением осадка в воде выделяются нерастворимые сшитые полимеры.

Таблица 1

Калиевые соли полиамфолитов, полученные на основе аминокислотной кислоты

Исходный галогенид	Выход, %	Темп. размяг., °C	Элементарное звено полимера	N, %		$[\eta]$ CH <sub>3</sub> OH, 20°C
				найдено	вычислено	
BrCH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Br	74,2	160—200	—N(CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> —	7,33	7,80	0,091
BrCH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> Br	74,4	102—132	—N(CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> —	7,40	7,01	0,097
BrCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Br	72,1	185—200	—N(CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> —	7,92	8,48	0,130
ClCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Cl	84,2	150—183	—N(CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> —	8,40	8,48	0,230
BrCH <sub>2</sub> CCl=CClCH <sub>2</sub> Br	77,7	145—180	—N(CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CCl=CClCH <sub>2</sub> —	5,97	5,98	0,073
ClCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> Cl	82,2	98—123	—N(CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> —	9,16	8,58	0,081

Таблица 2

Калиевые соли полиамфолитов, полученные на основе β-аланина

Исходный галогенид	Выход, %	Темп. размяг., °C	Элементарное звено полимера	N, %		$[\eta]$ CH <sub>3</sub> OH, 20°C
				найдено	вычислено	
BrCH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Br	73,5	93—130	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> —	6,38	7,25	0,073
BrCH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> Br	82,5	125—160	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> —	7,10	6,55	0,120
BrCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Br	52,5	133—170	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> —	7,32	7,82	0,100
ClCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Cl	92,0	190—220	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> —	7,52	7,82	0,086
BrCH <sub>2</sub> CCl=CClCH <sub>2</sub> Br	73,7	130—160	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> CCl=CClCH <sub>2</sub> —	5,81	5,64	0,060
ClCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> Cl	70,9	95—114	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOK)CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> —	7,90	7,90	0,074

Таблица 3

## Гидрохлориды полиамфолитов, полученные на основе аминокусусной кислоты

Исходный галогенид	Время взаимодействия, час	Темп. реакции, °C	Выход, %	Темп. размяг., °C	Элементарное звено полимера	Cl, %		$[\eta]$ CH <sub>3</sub> OH, 20°C	Примечание
						найдено	вычислено		
BrCH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Br	2,5	90	72,5	130—154	—N(CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> —	19,41	20,00	0,099	
	1,5	90	80,0	130—140		20,14	20,00	0,065	
	24	20	81,2	122—140	HCl	19,83	20,00	0,044	
BrCH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> Br	0,5	90	83,6	120—154	—N(CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> —	17,30	17,92	0,076	
	1,5	90	85,0	133—171	HCl	17,40	17,92	0,078	
ClCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Cl	1,5	90	91,7	140—180	—N(CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> —	21,42	21,71	0,110	
					HCl				
BrCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Br	1,5	90	85,6	150—188	—N(CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> —	21,00	21,71	0,081	
	1	90	98,8	155—185	HCl	21,38	21,71	0,083	
ClCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> Cl	0,5	90	68,0	77—100	—N(CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> —	22,30	21,90	0,074	Получено также 4,5% сшитого полимера
					HCl				
BrCH <sub>2</sub> CCl=CClCH <sub>2</sub> Br	10	20	77,4	62—80	—N(CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CCl=CClCH <sub>2</sub> —	14,90	15,26	0,046	Получено также 1,2% сшитого полимера
	1,5	90	72,4	70—97	HCl	15,66	15,26	0,046	

## Гидрохлориды полиамфолитов, полученные на основе β-аланина

Исходный галогенид	Время взаимодействия, час	Темп. реакции, °С	Выход, %	Темп. размягчения, °С	Элементарное звено полимера	Cl, %		$[\eta]$ Cl <sub>2</sub> OH, 20°C	Примечание
						найдено	вычислено		
BrCH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Br	2	90	93,1	95—108	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> — HCl	18,50	18,53	0,069	
	1,5	90	94,0	80—111		18,95	18,53	0,069	
	96	20	87,8	107—140		18,79	18,53	0,088	
BrCH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> Br	2	20	92,5	100—130	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>2</sub> — HCl	16,16	16,74	0,062	
	1,5	90	93,4	107—130		17,17	16,74	0,053	
ClCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Cl	1,5	90	85,1	80—105	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> — HCl	19,34	20,00	0,081	
BrCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Br	1,5	90	95,8	128—168	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> — HCl	20,10	20,00	0,064	Получено также 3,3% сшитого полимера
	2	90	78,2	90—128		19,60	20,00	0,066	
ClCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> Cl	1,5	90	57,0	гигроскопичный	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> — HCl	20,04	20,22	0,053	Получено также 12,5% сшитого полимера
	72	20	88,9	гигроскопичный		20,18	20,22	0,098	
BrCH <sub>2</sub> CCl=CClCH <sub>2</sub> Br	1,5	90	81,2	130—145	—N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH)CH <sub>2</sub> CCl=CClCH <sub>2</sub> — HCl	14,30	14,40	0,062	Получено также 5,6% сшитого полимера
	12,0	20	83,3	150—165		14,70	14,40	0,050	

Фильтрат отгоняется досуха, к остатку добавляется 100 мл метанола и фильтруется. Из фильтрата после отгонки метанола получают гидрохлориды полиамфолитов (табл. 3,4).

**β,γ-ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ**

XX. ԼՈՒԻՍԻԼԻ ԳՈՒԴԱՄՅՈՒՑՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԵՈՐ ԵՂԱՆԱԿ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Ն. Գ. ՆՈՆԵԶՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ առաջնային ամինաթթուները (գլիկոլի և β-ալանին) 1,4-դիհալոգեն-2-բուտենների և 2-բուտինների (1,4-դիքլոր- և 1,4-դիբրոմ-2-բուտեն, 1,4-դիբրոմ-2-մեթիլ-2-բուտեն, 1,4-դիբրոմ-2-քլոր-2-բուտեն, 1,4-դիբրոմ-2,3-դիքլոր-2-բուտեն և 1,4-դիքլոր-2-բուտեն) հետ, 10—50% ջրային հիմքերի ներկայությամբ, հեշտությամբ ենթարկվում են պոլիկոնդենսացման՝ առաջացնելով գծային, լուծելի պոլիամֆոլիտներ:

THE SYNTHESIS AND CONVERSION OF β,γ-UNSATURATED AMINES

XX. A NEW METHOD OF PREPARATION OF SOLUBLE POLIAMPHOLITES

G. T. MARTIROSSIAN and N. G. NONEZIAN

It has been shown that primary aminoacids (glycocol, β-alanine) are easily condensed with 1,4-dihalobutenes-2 and -butenes-2 (1,4-dichloro- and 1,4-dibromo-butene-2-, 1,4-dibromo-2-chlorobutene-2, 1,4-dibromo-2,3-dichlorobutene-2 and 1,4-dichloro-2-butyne) in alkaline media leading to linear soluble polyampholites.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Хувик, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, Изд. «Химия», М.—Л., 1965, стр. 83.
2. L. A. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malentacchi, J. Am. Chem. Soc., 73, 2118 (1951).
3. Г. Т. Мартиросян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Г. Е. Крбежян, А. В. Геворкян, Арм. хим. ж., 27, 264 (1974).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.333+547.371+547.373

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ  
 СОЕДИНЕНИЙ

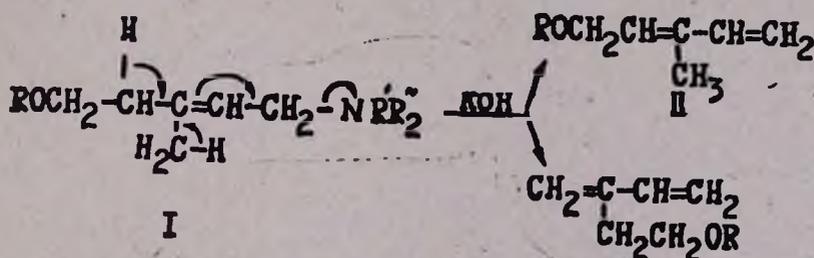
II. О НАПРАВЛЕНИИ РЕАКЦИИ ЩЕЛОЧНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ  
 ХЛОРИСТЫХ СОЛЕЙ 5-АЛКОКСИ-3-МЕТИЛПЕНТЕН-2-ИЛ-  
 ТРИАЛКИЛАММОНИЯ

А. А. ПОГОСЯН, Г. Г. МКРЯН, Р. Х. АЙРАПЕТЯН, Э. Е. КАПЛАНЯН  
 и Г. М. МКРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный  
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 3 VII 1973

При получении необходимых для наших работ эталонных соединений (5-алкокси-3-метилпентадиенов-1,3) по прописи [1] обнаружено, что щелочное расщепление хлористых солей 5-алкокси-3-метилпентен-2-ил-триалкиламмония приводит к двум продуктам 1,4-расщепления, II и III в процентном соотношении 63—66:27—34 (по ГЖХ).



$R, R = \text{CH}_3$  или  $\text{нэо-C}_5\text{H}_{11}$

$R = \text{а) CH}_3; \text{б) C}_2\text{H}_5; \text{в) C}_3\text{H}_7$

Это объясняется одновременной активацией атомов водорода метильной и метиленовой групп под влиянием аммониевого иона и двойной связи.

Путем фракционирования на эффективной лабораторной колонке удалось выделить эфиры IIa-в и IIIa-в с выходами 44,6—45,5 и 18,6—23,1%, соответственно (табл.).

Таким образом, эта реакция дает возможность получения наряду с 5-алкокси-3-метилпентадиенами-1,3 и неизвестных в литературе труднодоступных иными путями 2-алкоксиэтилбутадиенов-1,3.

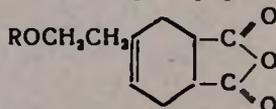
Строение II и III подтверждено ЯМР и ИК спектрами. Кроме того, получены аддукты III с малеиновым ангидридом IVa-в.

### Экспериментальная часть

Исходные 5-алкокси-1-хлор-3-метилпентены-2 получены по прописи [2], в том числе неописанный 5-пропокси-1-хлор-3-метилпентен-2, т. кип. 90—93°/12 мм;  $n_D^{20}$  1,4561;  $d_4^{20}$  0,9571;  $M_{rD}$  50,06, вычислено 49,8. Найдено %: С 61,34; Н 9,91.  $C_9H_{17}ClO$ . Вычислено %: С 61,18; Н 9,63. ГЖХ анализ проводился на хроматографе ЛХМ-8М, детектор—катарометр, колонка—Лукоил М500, ПЭГ-адилинат 7% на хромотоне N, газ-носитель—гелий, V 40—50 мл/мин, температура 115—150°.

Таблица

5-Алкокси-3-метилпентадиены-1,3 (IIa-в)  $ROCH_2CH=C(CH_3)CH=CH_2$ ;  
2-Алкоксиэтилбутадиены-1,3 (IIIa-в)  $CH_2=C(CH_2CH_2OR)CH=CH_2$ ;  
Ангидриды 4-алкокси-1,2,3,6-тетрагидрофталевой кислоты (IVa-в)



Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Молекулярная формула	Найдено, %		Вычислено, %	
							С	Н	С	Н
IIa	CH <sub>3</sub>	45,5	58—59/40	0,8461	1,4670	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O	74,83	11,13	75,00	10,71
IIб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	45,0	63—65/27	0,8396	1,4630	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	76,41	11,32	76,19	11,11
IIв	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	44,6	71—73/18	0,8382	1,4620	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	76,83	11,61	77,14	11,42
IIIa	CH <sub>3</sub>	18,6	48—49/40	0,8283	1,4490	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	75,08	11,36	75,00	10,71
IIIб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	21,6	53—54/27	0,8275	1,4495	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	76,32	11,51	76,19	11,11
IIIв	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	23,1	64—65/18	0,8272	1,4500	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	76,90	11,57	77,14	11,42
IVa	CH <sub>3</sub>	83,2	180—181/7,5	1,1957	1,4970	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	63,21	7,40	62,85	6,66
IVб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67,5	176—179/6	1,1730	1,4920	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	64,53	7,45	64,28	7,14
IVв	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	72,3	172—173/3	1,1344	1,4880	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	65,27	7,81	65,54	7,55

5-Алкокси-3-метилпентадиены-1,3 (IIa-в) и 2-алкоксиэтилбутадиены-1,3 (IIIa-в) (табл.). Смесь 0,5 моля 5-алкокси-1-хлор-3-метилпентена-2, 0,5 моля диметилизоамиламина, 5 мл воды и 2 г «Неозона Д» перемешивалась на кипящей водяной бане 4 часа. К полученной четвертичной соли прибавлялся раствор 60 г едкого кали в 80 мл воды и смесь

нагревалась на песочной бане при 105—120° в условиях отгонки продуктов расщепления. Отгон подкислялся соляной кислотой, масляный слой отделялся и сушился. Согласно ГЖХ, он состоял из 2-алкоксиэтилбутадиена-1,3 и смеси *цис*- и *транс*-5-алкокси-3-метилпентадиенов-1,3 (в хроматограмме выявлены два близлежащих пика), процентное соотношение III:II, 27—30:70—73. Фракционированием на эффективной лабораторной колонке выделены соответствующие 5-алкокси-3-метилпентадиены-1,3 (IIa-в) и 2-алкоксиэтилбутадиены-1,3 (IIIa-в) (98% чистоты по ГЖХ). Подщелочением солянокислого раствора получено 70—75% диметилизоамиламина.

Аналогично, расщеплением хлористого 5-этокси-3-метилпентен-2-илтриметиламмония, полученного из 25,4 г 5-этокси-1-хлор-3-метилпентен-2 и 9,3 г триметиламина, под действием 17,5 г едкого кали в 53 мл воды получено 13,2 г смеси, содержащей 34% IIIб и 66% IIб. Фракционированием выделено 3,4 г (22,3%) IIIб; т. кип. 48—49°/40 мм;  $n_D^{20}$  1,4500 и 7,5 г (49,6%) IIб; т. кип. 58—59°/40 мм,  $n_D^{20}$  1,4671;  $d_4^{20}$  0,8458. В змеевике, охлажденном до -20 ÷ -30°, собрано 8,4 г (90%) триметиламина.



Рис. 1.

В ИК спектре (ИКС-14) IIa имеются полосы поглощения в областях 1590, 1597 ( $\text{>C=C-C=C<}$ ), 1080  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{-C-OCH}_3$ ), в спектре IIIa—  
 $\text{1588, 1600 (<C=C-C=C<), 1112 см}^{-1}$  ( $\text{-C-OCH}_3$ ).

Спектр ЯМР (Varian T-60) для IIa (эталон TMS, рис. 2) сдвиг групп:  $\text{CH}_3$  (a) — 3,15;  $\text{CH}_3$  (б) — 1,8;  $\text{CH}_2$  (г) и  $\text{CH}$  (в) — 5;  $\text{CH}_2$  (e) — 4;  $\text{CH}$  (г) — 6,5 м. д.; для IIIa (рис. 1) сдвиг групп  $\text{CH}_3$  (в) — 3,15;

$\text{CH}_2$  (а) — 2,5;  $\text{CH}_2$  (б) — 3,5;  $\text{CH}$  (г) — 6,5 м. д. Сигналы групп  $\text{CH}_2$  (г и е) — 5 м. д. накладываются друг на друга.

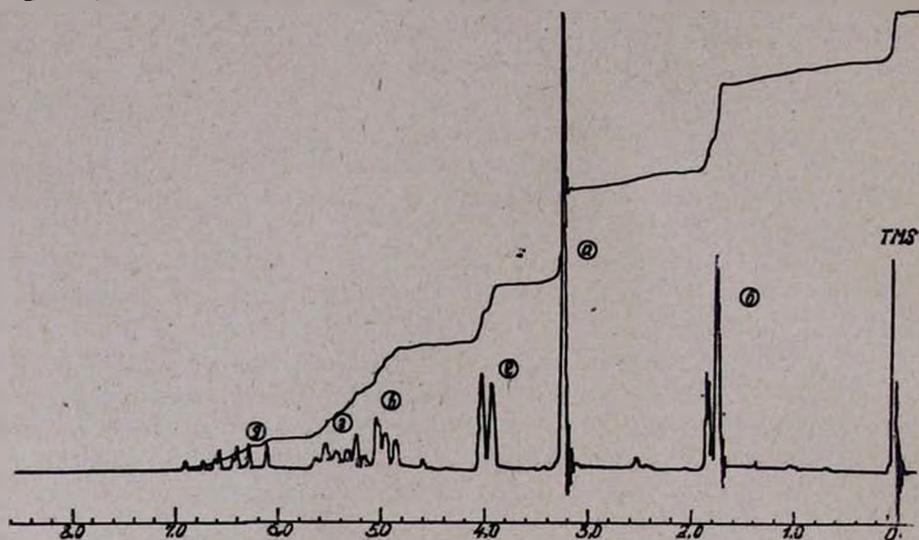


Рис. 2.

Ангидриды 4-алкоксиэтил-1,2,3,6-тетрагидрофталевой кислоты (IVa-в). Эквимольная смесь 2-алкоксиэтилбутадиена-1,3 (IIIa-в) и маленового ангидрида перемешивалась при комнатной температуре. Реакция протекала с саморазогреванием. Фракционированием выделен соответствующий аддукт—ангидрид 4-алкоксиэтил-1,2,3,6-тетрагидрофталевой кислоты (табл.)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Бабаян, Ж. Г. Гегелян, М. Г. Инджикян, ЖОрХ, 31, 611 (1961).
2. А. Н. Пудовик, Н. Алгушина, ЖОрХ, 28, 1635 (1956).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 543.51+547.281.2

МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАДУКСУСНОЙ  
 КИСЛОТЫ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ  
 ОКИСЛЕНИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

При термическом окислении ацетальдегида [1,2] промежуточным продуктом, ответственным за разветвление, является надуксусная кислота. Однако, если при низких температурах ( $T < 300^\circ$ ) наличие ее в продуктах реакции не вызывало сомнений, то в области высоких ( $T > 300^\circ$ ) были получены противоречивые результаты [3—6].

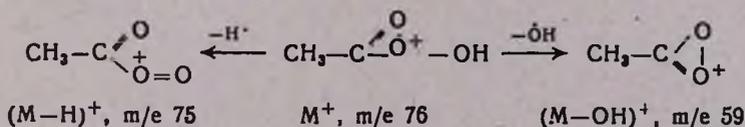
В данном сообщении приводятся результаты масс-спектрального анализа продуктов реакции, полученные при окислении ацетальдегида при  $325^\circ$  при атмосферном давлении и времени контакта, составляющем около 1 сек. От основного потока прореагировавших газов с помощью капилляра бралась небольшая часть и вымораживалась в ловушке, погруженной в сухой лед в течение 2—3 час.

Масс-спектральный анализ проведен на приборе МХ-1303 при комнатной температуре на шкале наибольшей чувствительности (0,15 в) с ионизирующим напряжением 50 в. Давление в источнике ионов при анализе составило  $(2-3) \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.

В масс-спектре продуктов обнаружены пики, соответствующие массовым числам 76, 75, 61, 60, 59, 47, 45, 44, 43, 42 и т. д.

Предположение, что 76 масса является ионом типа  $M^+$ , а 75—типа  $(M-H)^+$ , подтверждается тем, что при уменьшении ионизирующего напряжения отношение интенсивностей  $M^+/(M-H)^+$  увеличивается. Наиболее вероятной молекулой в данной системе с массой 76 является молекула надуксусной кислоты  $CH_3CO_2H$  [6].

Образование ионов типа 75 и 59 можно представить следующим образом:



Присутствие иона с массовым числом 61 объясняется отрывом  $CH_3$ -группы от надуксусной кислоты с образованием иона  $(M-CH_3)^+$ . Ион с массовым числом 60 является молекулярным пиком уксусной кислоты  $(M)^+$ ,

что подтверждается хроматографическим анализом [6], а также присутствием ионов с массовым числом 45 и 43 [7]. Пик с массовым числом 43 в масс-спектре является суммарным. Он может образоваться как от надуксуоной кислоты  $(M-NO_2)^+$ , так и от ацетальдегида  $(CH_3COH-H)^+$ . Коосвенным доказательством присутствия надуксусной кислоты в продуктах является уменьшение интенсивностей пиков 76 и 75 во времени (1 час) [6,8]. При этом интенсивности масс 60 и 40 увеличиваются. Это говорит о том, что имеем дело с неустойчивым веществом. Таким образом, согласно [6], масс-спектральный анализ показал, что при высокотемпературном окислении ацетальдегида ( $T > 300^\circ$ ) обнаруженная с помощью химического анализа органическая перекись является надуксусной кислотой.

Э. А. ОГАНЕСЯН,  
Р. В. ПАРОНЯН,  
И. А. ВАРДАНЯН

Лаборатория химической физики  
АН Армянской ССР, Ереван

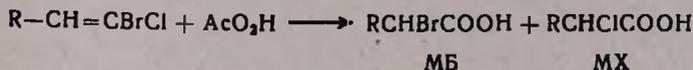
Поступило 20 VIII 1973

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

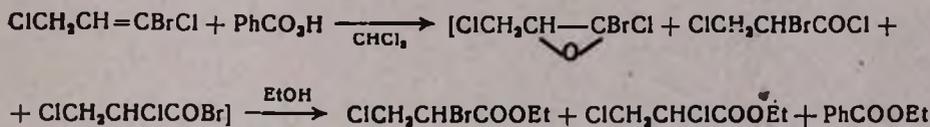
1. Н. М. Эмануэль, Кинетика окисления альдегидов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
2. J. F. Grifflths, G. S. Sklurow, Oxidation and Combustion Revivs, 3, 47 (1968).
3. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
4. R. R. Baldwin, M. J. Matchan, R. W. Walker, Combustion and Flame, 15, 109 (1970).
5. J. W. Braddey, G. S. Sklurow, C. F. H. Tipper, Tenth Symposium on Comb., 139 1965.
6. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 1531 (1973).
7. Дж. Бейнон, Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, Изд. «Мир», М., 1964.
8. С. А. McDowell, J. H. Thomas, J. Chem. Phys., 17, 588 (1949).

ПЕРЕГРУППИРОВКА *гем*-БРОМХЛОРВИНИЛОВЫХ  
 СОЕДИНЕНИЙ В  $\alpha$ -БРОМ- и  $\alpha$ -ХЛОРКАРБОНОВЫЕ  
 КИСЛОТЫ ПРИ ОКИСЛЕНИИ НАДКИСЛОТАМИ

В продолжение исследований по выяснению закономерностей молекулярных перегруппировок при окислении галогенвиниловых соединений надкислотами [1] нами установлено, что, вопреки имеющимся в литературе данным [2] о миграции в дигалогенэпоксидах более тяжелого галогена, при окислении *гем*-бромхлорэтилена (I), *транс*-1-бром-1,3-дихлор- (II), *транс*-1,3-дибром-1-хлор- (III) и *транс*-1,1-бромхлор-3-фенилпроленов (IV) уксуснокислым раствором надуксусной кислоты (НУК), а II, кроме того, хлороформным раствором надбензойной кислоты (НБК) мигрируют как бром (МБ), так и хлор (МХ).



Для I, II и III МБ:МХ=7:5, а для IV 2:3.



МБ:МХ=1:3.

Окисление проводилось 5-кратным избытком 15% уксуснокислого раствора НУК при 20 и 35°. После 3—4-часового перемешивания уксусная кислота отгонялась, остаток перегонялся в вакууме. Разделение азеотропно перегоняющихся  $\alpha$ -бром- и  $\alpha$ -хлоркислот осуществлялось перегонкой их метиловых и этиловых эфиров с эффективным дефлегматором. Относительные выходы  $\alpha$ -бром- и  $\alpha$ -хлоркислот (в вес %) составляют приблизительно 60 и 40%, соответственно, а общий выход— 60—75%.

Окисление II проводилось также хлороформным раствором НБК. После завершения реакции отгонялся хлороформ, к остатку прибавлялся этанол и смесь этиловых эфиров  $\alpha$ -бром- и  $\alpha$ -хлоркислот перегонялась в вакууме. В этом случае в смеси обнаружен также этиловый эфир бензойной кислоты.

Мольное соотношение МБ:МХ определено методом ГЖХ для их метиловых и этиловых эфиров. Анализ проводился на хроматографе «Цвет-4», детектор-катарометр, фаза ПФМС 10% на хромосорбе Р ил

апиэзон L твин 80 на целите 545, колонка 2 м×2 мм, температура колонки 140—200°, скорость газа-носителя He 40 мл/мин.

Ереванский государственный  
университет

Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Поступило 1 VI 1973

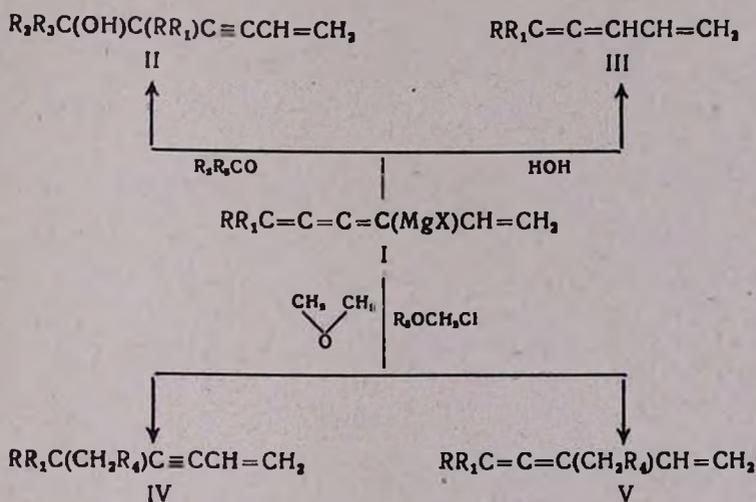
#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 21, 942 (1968); 22, 898 (1969); 25, 415 (1972).
2. R. N. Haszeldine, F. Niman, J. Chem. Soc., 1959, 1084; Б. Г. Яскицкий, ЖОрХ, 3, 800 (1967); D. Seyferth, W. Tronch, J. Organometal. chem., 18, 8 (1969).

УДК 547.1+547.32+547.36

РЕАКЦИИ НА ОСНОВЕ  
 ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНИЛГАЛОГЕНИДОВ

Показана возможность использования реактивов Гриньяра, полученных на основе винилэтинилкарбинилгалогенидов и имеющих алленовое строение (по ИКС), в синтезе функционально замещенных винилацетиленов или винилалленов. Непредельное магний-органическое соединение I реагирует с рядом электрофилов селективно с образованием только II (карбонильные соединения) или III (вода) с другими (хлорметилловые эфиры, окись этилена) получается смесь IV и V, соотношение которых сильно зависит от заместителей в реактиве Гриньяра.



R и R<sub>1</sub>=H, алкил, арил. R<sub>2</sub> и R<sub>3</sub>=H, алкил, R<sub>4</sub>=O алкил, CH<sub>2</sub>OH, R<sub>5</sub>=алкил

2,3,3-Триметил-6-гептен-4-ин-2-ол II (R=R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>), выход 61,2%; т. кип. 48—50°/1 мм; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8600; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4740, MR<sub>D</sub> 4846, вычислено 47,75. Найдено %: C 78,27; H 10,38. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O. Вычислено %: C 78,94; H 10,52.

Циклогексилденилвинилаллен III (R и R<sub>1</sub>=пентаметилен), выход 74%; т. кип. 46—48°/1 мм; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9000; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5280; MR<sub>D</sub> 45,34, вычислено 44,70. Найдено %: C 89,99; H 10,31. C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Вычислено %: C 89,55; H 10,45.

Взаимодействие реактива Гриньяра с окисью этилена. Из 0,1 моля реактива Гриньяра (I) и 0,1 моля окиси этилена выделено 40% смеси 3,3-диметил-6-гептен-4-ин-1-ола (IV, R=R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>=CH<sub>2</sub>OH) и

2-метил-4-( $\beta$ -оксиэтил)-2,3,5-гексатриена (V,  $R=R_1=CH_3$ ,  $R_4=CH_2OH$ ) в соотношении 2:1 (по ГЖХ); т. кип.  $55-56^\circ/1$  мм;  $d_4^{20}$  0,9200;  $n_D^{20}$  1,4900. Найдено %: С 77,95; Н 10,01.  $C_9H_{14}O$ . Вычислено %: С 78,26; Н 10,14.

*Взаимодействие реактива Гриньяра с бутилхлорметилловым эфиром.* Из 0,1 моля I и 0,1 моля бутилхлорметилэфира выделено 60% смеси 1-бутоксид-2,2-диметил-5-гексен-3-ина (IV,  $R_1=R=CH_3$ ,  $R_4OC_4H_9$ ) и 2-метил-4-(бутоксиметил)-2,3,5-гексатриена в соотношении 3:1 (по ГЖХ); т. кип.  $50-52^\circ/1$  мм;  $d_4^{20}$  0,8750;  $n_D^{20}$  1,4535. Найдено %: С 79,80; Н 11,20.  $C_{12}H_{20}O$ . Вычислено %: С 80,00; Н 11,11.

Строение синтезированных продуктов подтверждено данными элементного анализа и ИК спектров, а в ряде случаев также гидрированием в известные в литературе соединения. Индивидуальность винилацетиленов и винилалленов определена по ГЖХ. Выяснение зависимости протекания реакции от структурных факторов, а также области ее применения продолжается.

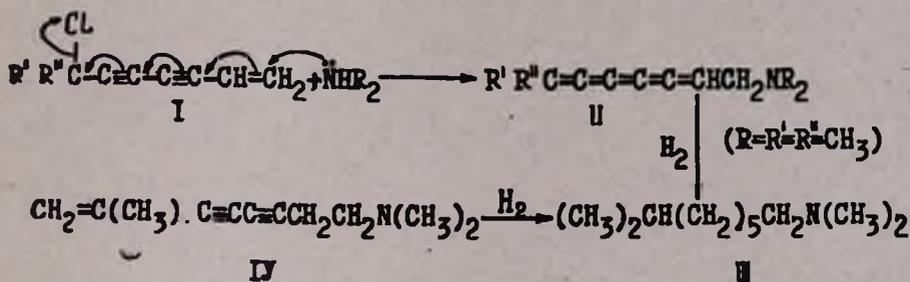
М. Г. ВОСКАНЯН,  
А. А. ПАШАЯН,  
Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XI 1973

РЕАКЦИЯ ТЕЛЕ-ЗАМЕЩЕНИЯ В ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ  
 ГАЛОГЕНИДАХ

В ходе изучения реакционной способности ненасыщенных систем с сопряженными кратными связями нами установлено, что замещение галогена аминами в винилдиацетиленовых галогенидах I протекает аномально, т. е. амин атакует не углеродный атом, связанный с галогеном, а конечный атом винильной группы с образованием кумулированных аминопентаенов II.



Данные ИК спектров реакционной смеси, снятые через определенные промежутки времени от начала реакции, показывают, что полосы поглощения 2130, 2230, 1599, 3118, 984, 927  $\text{см}^{-1}$ , характерные для винилдиацетиленовых систем, исчезают с появлением двух новых интенсивных полос поглощения в области 2000 и 1930  $\text{см}^{-1}$ , отнесенных нами на основании расчетных данных Оттинга и Фишера [1] к кумулированным аминопентаенам. Последние вследствие крайней неустойчивости выделить перегонкой не удалось. Однако об образовании их в результате реакции замещения свидетельствует также полученный гидрированием реакционной смеси предельный амин III ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}=\text{CH}_3$ ), идентифицированный независимым синтезом—восстановлением изопропенилдиацетиленового амина IV ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ).

2-Метил-8-диметиламинооктан (III,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}=\text{CH}_3$ ). Продукт взаимодействия хлорида I ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ ) с диметиламином в абс. эфире через 1,5 часа после проведения реакции гидрировался в спирте в течение 2 суток под давлением в 100 атм при 30° над смесью катализатора Адамса и никеля Ренея. Выделен 2-метил-8-диметиламинооктан, т. кип. 58—59°/4 мм;  $n_D^{20} = 1,4280$ ;  $d_4^{20} = 0,7739$ ; оксалат, т. пл. 69—70°. После-

перекристаллизации из изопропилового спирта и стояния в течение 2 дней в вакууме над хлористым кальцием т. пл. 130—131°.

Ш. О. БАДАНЯН,  
А. П. ХРИМЯН

Институт органической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 XI 1973

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Патай, Химия алкенов, Изд. „Химия“, Л., 1969, стр. 695.

Ըճզիանուր և ֆիզիկական բիմիա

Մխիթարյան Ա. Լ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Զանգվածում բենզոլիզերոքսիդ-դիէթիլ-էթանոլումին համակարգով հարուցված վինիլացետատի պոլիմերացման կինետիկան . . . . . 537

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

Բաբայան Հ. Գ., Մկրտչյան Ռ. Տ., Տեր-Առաքելյան Կ. Ա. — Ռուբրիզումի, ցեզիումի, լանթանի և պուրպուրումի բարձր ֆտորիդներ պարունակող համակարգի ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրություններ: VI.  $Rb_3PrF_6 - Rb_3AlF_6$  համակարգի հալուցթային դիագրամը . . . . . 542  
Կոստանյան Կ. Ա., Կիրակոսյան Ս. Շ. —  $Al_2O_3$ -ի ազդեցությունը նատրիում-բորատային և նատրիում-սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա . . . . . 547  
Մարգարյան Ա. Ա., Հակոբյան Ռ. Վ., Սարգսյան Հ. Ս., Գրիգորյան Յ. Վ. — Քլորի ցնդելիությունը  $SiO_2 - Na_2O$  հալուցթից . . . . . 553  
Քառայան Վ. Մ., Ասատյան Ժ. Մ. — Անտիմոնի (V) էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշումը մեթիլենային կանաչով . . . . . 557

Օրգանական բիմիա

Աղաջանյան Յ. Ե., Գրիգորյան Ռ. Ք. — Կենսաբանորեն ակտիվ միացությունների մաս-սպեկտրները: VI. Ամինասպիրտների չորրորդային ազերի մաս-սպեկտրը շափառական ուսումնասիրություն . . . . . 565  
Մնջոյան Հ. Լ., Բաղդասարյան Է. Ռ., Գասպարյան Օ. Ե. — Հետազոտություններ տեղակալված քաղցրաթթուների ածանցյալների բնագավառում: XXXI.  $\alpha$ -Ալիօքսիդիֆենիլքացախաթթուների սեռա- և պենտամեթիլենիմինապրոպիլային էսթերներ . . . . . 568  
Գևորգյան Ա. Ա., Մանուկյան Ա. Ա., Ղազարյան Փ. Ի., Կոսյան Ս. Մ., Բաղանյան Շ. Հ. — Մի քանի ալյալներ 1,1,2-աբիջլորբուլապոլիմեր-1,2-ի և 4-մեթիլպենտադիեն-1,3-ի միացման սեպտիկների մասին . . . . . 573  
Ավետյան Մ. Հ., Մատինյան Օ. Ս., Մացոյան Ս. Գ. — Ալիլիտեղակալված N-( $\beta$ -քլորէթիլ)- և N-( $\beta$ -քլորպրոպիլ)էթիլենիմինների սինթեզ . . . . . 576  
Նարայան Ա. Ա., Միրզոյան Ռ. Գ., Մամբրեյան Շ. Գ., Մկրտչյան Հ. Գ., Վարդանյան Ս. Հ. — 2,2-Դիմեթիլ- և 2-մեթիլ-2-էթիլ-5-օքսիմեթիլենալոբանիդրոպիրան-4-ոնների սինթեզ և նրանց մի քանի ալիլմինների ստացում . . . . . 581  
Քանմազյան Կ. Մ., Մկրտչյան Ռ. Ս., Բաբայան Ա. Ք. — Ուսումնասիրություններ մոմենտների և ածանցումական ազերի բնագավառում: CII. 2,2-Դիմեթիլ-2-ա, 4,5,7-տետրա- և 5,7-դիմեթիլ-2-ա-էպիթիոնիդիլենիմինական ազերի սինթեզ . . . . . 587  
Հովակիմյան Մ. Ժ., Խաչատրյան Ռ. Հ., Իճեհիյան Մ. Հ. —  $\alpha, \beta$ - կամ  $\beta, \gamma$ -չհաղեցած իսոմեր պարունակող մի շարք չորրորդային ֆոսֆոնիումային միացություններ էկզոլումը . . . . . 593  
Պողոսյան Ա. Հ., Քերյան Ա. Գ., Իսրայելյան Ա. Բ., **Քաղևսյան Գ. Տ.** — Ինդուլի ածանցյալներ: XLIX. Տեղակալված 1,4,4a,5,7,8,13b,13c-օկտալիդրո-13H-բենզո(ց)ինդուլ(2,3-a)ինդուլիդիներ . . . . . 597  
Հակոբյան Ժ. Գ., **Քաղևսյան Գ. Տ.** — Ինդուլի ածանցյալներ: XLVII. 2-Մեթիլ-3-ալիլ-6-ամինամեթիլինդուլներ . . . . . 604  
Մարաիրոսյան Գ. Ք., Նոնեզյան Ն. Գ. —  $\beta, \gamma$ -Չհաղեցած մոմենտների սինթեզ և փոխարկումներ: XX. Լուծելի պոլիամֆոլիտների ստացման նոր եղանակ . . . . . 609

**Կարճ նաղագրումներ**

Պողոսյան Ա. Ա., Մկրյան Գ. Գ., Հայրապետյան Ռ. Խ., Ղափլանյան Է. Ե., Մկրյան Գ. Մ. — Ուսումնասիրություններ չհաղեցած միացությունների առարկայում: II. 8-Ալիֆատի-3-մեթիլպենտեն-2-ի-արիլիդիլամոնիումի քլորական աղերի հիմնային նեղքման սեպտիկայի ուղղության մասին	615
--	-----

**Նամակներ խմբագրությանը**

Հովհաննիսյան Է. Ա., Պարսեյան Ռ. Վ., Վարդանյան Ի. Ա. — Գերբացախաթթվի մասն-սպեկտրալ որոշումը՝ բացառելիցեղի բարձր ջերմաստիճանային օքսիդացման ժամանակ . . . . .	619
Շահնազարյան Գ. Մ. — Գերթթուներով օքսիդացման ժամանակ գեմ-բուսածըլորդի-նիլային միացությունների փերոքսիդացումը $\alpha$ -բուս- և $\alpha$ -քլորիդարրո-նաթթունների . . . . .	621
Պսկանյան Մ. Գ., Փաշայան Ա. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — Ռեակտիաների վերլուծությունները հիմնականում հալոգենների հիման վրա . . . . .	623
Բաղանյան Շ. Հ., Կրիմյան Ա. Վ. — տելի-Տեղակալման սեպտիկաները վերլուծախա-լիկային հալոգենիդներում . . . . .	623

**СО Д Е Р Ж А Н И Е**

Стр.

**Общая и физическая химия**

<i>Мхтарян С. Л., Бейлерян Н. М.</i> — Кинетика полимеризации винилацетата в массе, инициированной системой перекись бензоила—диэтилэтанол-амин . . . . .	537
---	-----

**Неорганическая и аналитическая химия**

<i>Бабаян Г. Г., Мкртчян Р. Т., Тер-Аракелян К. А.</i> — Физико-химические исследования систем, содержащих сложные фториды рубидия, цезия, лантана и празеодима. VI. Диаграмма плавкости системы $Rb_3PrF_8$ — $Rb_3AlF_6$ . . . . .	542
<i>Костяник К. А., Киракосян С. Ш.</i> — О влиянии $Al_2O_3$ на электропроводность натриево-боратных и натриево-силикатных стекол . . . . .	547
<i>Маргарян А. А., Акопян Р. В., Саркисян А. С., Григорян Е. В.</i> — Улетучивание хлора из расплава $SiO_2$ — $Na_2O$ . . . . .	553
<i>Тараян В. М., Арстамян Ж. М.</i> — Экстракционно-абсорбциометрическое определение сурьмы метиленовым зеленым . . . . .	557

**Органическая химия**

<i>Агаджанян Ц. Е., Григорян Р. Т.</i> — Масс-спектры биологически активных соединений, VI. Масс-спектрометрическое исследование четвертичных солей аминспиртов . . . . .	565
<i>Мнджоян О. Л., Багдасарян Э. Р., Гаспарян О. Е.</i> — Исследования в области производных замещенных уксусных кислот. XXXI. Тетраметилен- и пентаметилениминопропиловые эфиры $\alpha$ -алкоксидифенилуксусных кислот . . . . .	56 8
<i>Геворкян А. А., Манукян А. А., Жазарян П. И., Косян С. М., Баданян Ш. О.</i> — Некоторые данные о реакциях присоединения к 1,1,2-трихлорбутadiену-1, 3 и 4-метилпентадиену-1,3 . . . . .	57 3
<i>Аветян М. Г., Цотинян О. С., Мацоян С. Г.</i> — Синтез алкилзамещенных N-( $\beta$ -хлорэтил)- и N-( $\beta$ -хлорпропил)этиленминов . . . . .	176

<i>Нораян А. С., Мирзоян Р. Г., Мамбреян Ш. П., Мкртчян А. П., Варта- ян С. А.</i> — Синтез 2,2-диметил- и 2-метил-2-этил-5-формилтетрагидро- пиран-4-онов и некоторых их альдиминов . . . . .	581
<i>Тагмазян К. Ц., Мкртчян Р. С., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых солей. СII. Синтез 2,2-диалкил-4 $\alpha$ ,4,5,7 $\alpha$ -тетра- и 5,7 $\alpha$ -дигидро-5,7 $\alpha$ -эпиптионизониндолиниевых солей . . . . .	587
<i>Овакьян М. Ж., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г.</i> — Расщепление не- которых четвертичных фосфониевых соединений, содержащих $\alpha$ , $\beta$ - или $\beta$ , $\gamma$ -непредельные группы . . . . .	593
<i>Погосян С. А., Терзян А. Г., Израелян А. Б., Татевосян Г. Т.</i> — Произ- водные индола. XLIX. Замещенные 1,4,4 $\alpha$ ,7,8,13 $\beta$ ,13 $\epsilon$ -октагидро-13Н- бенз(g)индол(2,3-а)индолизины . . . . .	597
<i>Акопян Ж. Г., Татевосян Г. Т.</i> — Производные индола. XLVII. 2-метил-3 -алкил-5-аминометилиндолы . . . . .	604
<i>Мартиросян Г. Т., Нонезян Н. Г.</i> — Синтез и превращения $\beta$ , $\gamma$ -непредель- ных аминов. XX. Новый метод получения растворимых полиамфолитов . . . . .	609

#### Краткие сообщения

<i>Погосян А. А., Мкрчян Г. Г., Айрапетян Р. Х., Капелян Э. Е., Мкрчян Г. М.</i> — Исследования в области ненасыщенных соединений. II. О на- правлении реакции щелочного расщепления хлористых солей 5-алкок- си-3-метилпентен-2-ил-триалкиламмония . . . . .	615
---	-----

#### Письма в редакцию

<i>Оганесян Э. А., Паронян Р. В., Вардадян И. А.</i> — Масс-спектральное опре- деление надуксусной кислоты при высокотемпературном окислении ацетальдегида . . . . .	619
<i>Шахназарян Г. М.</i> — Перегруппировка гем-бромхлорвиниловых соединений в $\alpha$ -бром- и $\alpha$ -хлоркарбоновые кислоты при окислении надкислотами . . . . .	621
<i>Воскьян М. Г., Пашаян А. А., Бадянян Ш. О.</i> — Реакции на основе винил- этинилкарбинилгалогенидов . . . . .	623
<i>Бадянян Ш. О., Хримян А. П.</i> — Реакция теле-замещения в винилдненовых галогенидах . . . . .	625

## CONTENTS

### General and Physical Chemistry

<i>Mkhitarian S. L., Beylerian N. M.</i> — Kinetics of Vinylacetate Bulk Polymeri- zation Initiated by Benzoyl Peroxide-Diethylethanolamine System . . . . .	537
---	-----

### Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Babayan H. G., Mkrтчian R. T., Ter-Arakellian K. A.</i> — Melting Diagram of Rb <sub>3</sub> PrF <sub>6</sub> —Rb <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> . . . . .	542
<i>Kostanian K. A., Kirakossian S. Sh.</i> — The Influence of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> the Electro- conductivity of Sodium-Borate and Sodium-Silicate Glasses . . . . .	547
<i>Margarian A. A., Hakopian R. V., Sarkissian H. S., Grigorian E. V.</i> — Vo- latilization of Chlorine from Molten SiO <sub>2</sub> —Na <sub>2</sub> O . . . . .	553
<i>Tarayan V. M., Arstamian Zh. M.</i> — Extraction-Absorbimetric Determination of Antimony(V) by Methylene Green . . . . .	557

## Organic Chemistry

<i>Aghajantian Ts. Ye., Grigorian R. T.</i> — Mass Spectra of Biologically Active Compounds. VI. Mass Spectrometric Study of Quaternary Ammonium Salts of Aminoalcohols . . . . .	565
<i>Mnjoyan H. L., Baghdassarlian E. R., Gasparian O. Ye.</i> — Studies in the Field of Substituted Acetic Acid Derivatives. XXXI. Tetra- and Pentamethyleneiminopropyl $\alpha$ -Alkoxydiphenylacetates . . . . .	568
<i>Gevorkian A. A., Manukian A. A., Kazarian P. I., Kostan S. M., Badanian Sh. H.</i> — Some Aspects of Addition Reactions of 1,1,2-Trichlorobutadiene-1,3 and 4-Methylpentadiene-1,3 . . . . .	573
<i>Avetian M. H., Tsatinian O. S., Matsoyan S. G.</i> — The Synthesis of Alkyl-substituted N-( $\beta$ -chloroethyl)- and N-( $\beta$ -chloropropyl)ethylenedimines . . . . .	576
<i>Noravian A. S., Mirzoyan R. G., Mambreyan Sh. P., Mkrtchian H. P., Vartanian S. H.</i> — Synthesis of 2,2-dimethyl- and 2-methyl-2-ethyl-5-hydroxymethylenetetrahydropyran-4-ones and Preparation of Some of Their Aldimines . . . . .	581
<i>Tahmazian K. Ts., Mkrtchian P. S., Babayan A. T.</i> — Studies in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CII. Synthesis 2,2-dialcyl-4 $\alpha$ ,4,5,7 $\alpha$ -tetra- and 5,7 $\alpha$ -dihydro-5,7 $\alpha$ -epitioisoindolinc Salts . . . . .	587
<i>Hovakimian M. J., Khachatryan R. H., Injikian M. H.</i> — The Cleavage of Some Quaternary Phosphonium Compounds, Having $\alpha,\beta$ - or $\beta,\gamma$ -Unsaturated Groups . . . . .	593
<i>Poghossian S. H., Terzian A. G., Israellian A. B., Tatevosian G. T.</i> — Indole Derivatives. XLIX. Substituted 1,4,4a,5,7,8,13b,13c-Octahydro-13H-Benz(g) indolo(2,3-a)indolizines . . . . .	597
<i>Hakopian Zh. G., Tatevosian G. T.</i> — Indole Derivatives. XLVII. 2-Methyl-3-alkyl-5-aminomethyl Indoles . . . . .	604
<i>Martirosian G. T., Nonezian N. G.</i> — The Synthesis and Conversions of $\beta,\gamma$ -Unsaturated Amines. XX. A New Method of Preparation of Soluble Poliampollites . . . . .	609

### Short Communications

<i>Poghossian A. A., Mkrtian G. G., Hayrapetian R. Kh., Kaplantian E. Ye., Mkrtian G. M.</i> — Studies in the Field of Unsaturated Compounds II. On the Basic Decomposition Reaction of 5-Alkoxy-3-methylpentan-2-yl-trialkylamontum Hydrochlorides . . . . .	615
---	-----

### Letters to the Editor

<i>Hovhannessian E. A., Paronian R. V., Vardanian I. A.</i> — Mass-spectrometric Determination of Peracetic Acid During High-temperature Oxydation of Acetaldehyde . . . . .	619
<i>Shakhnazarian G. M.</i> — Rearrangentothem-Bromchlorvinyl Compounds to $\alpha$ -brom and $\alpha$ -chlorcarbonic Acids During Oxydation by Peracids . . . . .	621
<i>Voskanian M. G., Pashayan A. A., Badanian Sh. O.</i> — Reactions on the Basis of Vinylythyallcarbinyllhologenes . . . . .	623
<i>Badanian Sh. H., Khrimian A. P.</i> — Reaction of Tele-substitution in Vinyldi- acethylenic Halogenes . . . . .	625